ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'Instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. ARSON et AUDOUIN, ingénieura en chef des travaux chimiquos à la Compagnio parisienne du Gaz
H. BECQUEREL, répétiteur à l'Ecole polytechnique; **BERTHELOT**, sénatour, membre de l'Inetitut
BOUILLET, ing. direct. de la maison Christophlo; **M. BOURGEOIS**, préparat. du cours do chimio organ. au Muséun
BOURGOIN, professour à l'École de pharmacie; **BOUTAN**, ingénieur des mines
CAMUS, directeur de la Compagnie du Gaz; **AD. CARNOT**, directeur des études de l'École des mines
CHASTAING, pharm. en chef de la Pitié; **CLEVE**, prof. à l'Université d'Upsal; **CH. CLOEZ**, répét. à l'Ec. polytech
CUMENGE, ingén. en chef des mines; **CURIE (J.)**, maître de confér. à la Faculté des sciences de Montpellier
DEBIZE, ingénieur en chef des manufactures de l'État; **DEBRAY**, membre de l'Institut
DECAUX, directeur des teintures des manufactures de l'État; **DEHÉRAIN**, professeur au Muséum
DITTE, profes. à la Faculté dea sciences de Caen; **DUBREUIL**, président de la Chambre de commerce à Limoges
DUCLAUX, professeur à l'Institut agronomique; **DUQUESNAY**, ingénieur des manufactures de l'État
EUVERTE, direct. des forges de Terre-Noire; **FUCHS**, ingénieur en chef des mines
DE FORCRAND, docteur és sciences; **GAUDIN**, ancien éléve de l'École polytechnique, professeur de chimie
GIRARD, directeur du Laboratoire municipal; **GRANDEAU**, direct. de la station agron. de Nancy
L. GRUNER, inspecteur général des minee; **GUNTZ**, docteur ès sciences
HENRIVAUX, directeur de la manufacture des glaces de Saint-Gobain; **JOANNIS**, docteur és sciences
JOLV, maître de conférences à la Sorbonne; **JOULIE**, pharmacien en chef de l'hospice Dubois
JUNGFLEISCH, prof. à l'École de pharm.; **KOLB**, administrat. de la Soc. des manuf. des produits chim. du Nord
LEMOINE, ingénieur en chef des ponts et chaussées, répétiteur à l'École polytechnique
LEIDIÉ, pharm. en ch. de l'hôpital Necker; **LODIN**, ing. des mines; **MALLARD**, profess. à l'École des minea
MARGOTTET, professeur à la Faculté des sciences do Dijon
MARGUERITTE, président du Conseil d'administration de la Compagnie parisienne du Gaz
MARGUIN, ancien élève de l'École polytechnique; **MATHEY**, directeur des houillères de Blanzy
MEUNIER (Stanislas), aide naturaliste au Muséum; **MOISSAN**, agrégé à l'École de pharmacie
MOUTIER, examinateur de sortie à l'École polytechnique; **NIVOIT**, prof. à l'École des ponts et chaussées
ODENT, anc. élévo de l'École polytechnique; **OGIER**, direct. du laboratoire de toxicologie à la préfect. de police
PABST, chim. princ. du Laboratoiro municipal; **PARMENTIER**, prof. à la Faculté des sciences de Montpellier
PÉCHINEY, directeur des uaines de prod. chim. du Midi; **PERSOZ**, directeur de la condition des soies
POMMIER, industriel; **PRUNIER**, prof. à l'École de pharmacie; **RIBAN**, direct. du labor. de chimie à la Sorbonne
SABATIER, prof. à la Faculté des sciences de Toulouse; **SARRAU**, prof. à l'École polytechnique
SCHLAGDENHAUFFEN, prof. à la Faculté de méd. de Nancy; **SCHLOESING**, prof. au Cons. des arts et métiers
SOREL, ancien ingénieur des manufactures de l'État; **TERREIL**, aide naturaliste au Muséum
TERQUEM, professeur à la Faculté de Lille; **URBAIN**, répétiteur a l'École centrale des arts et manufacturos
VERNEUIL, professeur de chimie; **VIEILLE**, ing. des poudres et salpêtres
VILLIERS, agrégé à l'Écolo de pharmacie; **VINCENT**, professour à l'École centralo
VIOLLE, prof. à la Faculté des sciences de Lyon, et **WELDON**, membre de la Société royale de Londres, etc., etc

TOME III. — MÉTAUX

11e CAHIER

Uranium, Étain et Antimoine

Par MM. DITTE et GUNTZ



PARIS

Vve CH. DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRE DES CORPS DES PONTS ET CHAUSSÉES ET DES MINES

49, Quai des Augustins, 49

1884

L'URANIUM

ET SES COMPOSÉS

PAR

M. ALFRED DITTE

Professeur la Faculté des sciences de Caer

URANIUM — U

Équivalent = 60

§ 1. — HISTORIQUE

L'uranium a été découvert en 1789 par le chimiste allemand Klaproth dans une analyse de pechblende, mais il ne fut alors obtenu qu'à l'état de protoxyde. Quelques années plus tard, Richter, calcinant à un violent feu de forge un mélange d'oxyde d'uranium et de sang de bœuf desséché, obtint un régule aggloméré mais non fondu, gris d'acier, cassant, présentant à la surface quelques indices de cristallisation en aiguilles, et dont la densité était 9,0 environ. Ce régule offrait une cassure finement grenue et se dissolvait très difficilement dans l'acide chlorhydrique, mais bien mieux dans l'acide nitrique; étant donnée la stabilité excessive du protoxyde d'uranium, il est bien difficile d'admettre que Richter ait obtenu le métal réduit.

En 1823, Arfwedson montra que l'oxyde vert d'uranium, qu'on regardait alors comme le composé de ce métal le moins riche en oxygène, peut être réduit par l'hydrogène en donnant de l'eau et une poudre brune. Celle-ci brûle à l'air en devenant incandescente, et en régénérant l'oxyde vert; Arfwedson le regardait comme le radical métallique, et cette opinion fut généralement acceptée jusqu'en 1840, époque à laquelle M. Péligot découvrit un chlorure anhydre dont la composition était incompatible avec les données admises jusqu'alors; 100 parties de ce chlorure fournissaient en effet de 108 à 115 parties de ses éléments constituants, ces derniers étant isolés par les procédés alors usités. M. Péligot

fit voir en outre que ce chlorure chauffé avec du potassium donne une substance métallique très différente de ce qu'on avait pris jusque-là pour du métal réduit, et qui cette fois était véritablement de l'uranium métallique.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DE L'URANIUM MÉTALLIQUE

§ 2. — URANIUM

Préparation. — L'uranium métallique a été obtenu pour la première fois par M. Péligot en opérant de la manière suivante :

On introduit, dans un petit creuset de platine, un mélange d'environ 2 parties de protochlorure d'uranium, et de 1 de potassium, en opérant très vite pour éviter l'introduction de traces d'humidité; on ferme le creuset avec son couvercle, et, celui-ci étant fixé à l'aide de fils de fer ou de platine, on chauffe doucement avec une lampe à alcool. Sous l'influence d'une faible élévation de température, la réaction commence brusquement, et elle a lieu avec une telle intensité, que le creuset tout entier devient rouge, et qu'une partie des produits se trouve volatilisée ou projetée en dehors; aussi, pour éviter tout accident, il convient de placer le vase de platine dans un autre plus grand et de retirer la lampe dès que la réaction a commencé, sinon il se produit parfois une explosion violente qui déchire les parois du creuset. La réduction une fois terminée, on chauffe fortement pour volatiliser l'excès de potassium, et pour agglomérer le métal pulvérulent qui se trouve au milieu du chlorure de potassium fondu, enfin on traite le creuset refroidi par l'eau froide. On obtient ainsi l'uranium en partie sous la forme d'une poudre noire, en partie sous l'aspect de lamelles douées d'un éclat métallique comparable à celui de l'argent.

Cet uranium n'est pas pur, il renferme du platine (§ 4) et du protoxyde d'uranium; on arrive à de meilleurs résultats en opérant comme il suit :

On met dans un creuset de porcelaine vernie une quantité de sodium convenable pour décomposer entièrement un poids donné de protochlorure d'uranium, on recouvre ce sodium de chlorure de potassium bien sec, et par-dessus on place un mélange de ce même sel avec le chlorure d'uranium Cela fait, on ferme ce premier creuset, on l'introduit dans un second en terre et brasqué, on remplit les vides avec de la poussière de charbon, on ajuste le couvercle et on chauffe doucement jusqu'à ce que la réaction se manifeste, ce dont on est averti par le bruit qu'on entend à l'intérieur de l'appareil; quand l'action paraît terminée, on porte le système dans un fourneau à vent dont on maintient la température au rouge blanc pendant quinze à vingt minutes. Après refroidissement on trouve dans le creuset de porcelaine, une scorie fondue qui, traitée par l'eau, laisse avec du métal pulvérulent plusieurs globules fondus d'uranium.

M. Valenciennes a obtenu des globules plus volumineux en introduisant dans un creuset de porcelaine de Bayeux un mélange intime formé de 150 grammes de chlorure de potassium bien sec, 75 grammes de protochlorure d'uranium, 50 grammes de sodium en petits fragments, et recouvrant le tout d'une couche

de chlorure de potassium desséché. On place le creuset de porcelaine dans un autre en plombagine, on remplit l'intervalle compris entre les parois avec du charbon pulvérisé et bien sec, puis on chauffe au charbon de bois dans un fourneau à vent; la réaction s'accomplit vers le rouge avec une grande régularité, on donne alors un violent coup de feu en opérant aussi vite que possible pour fondre le métal sans volatiliser le fondant qui l'entoure, puis on laisse refroidir. On extrait du creuset une scorie noire très dense, contenant des globules d'uranium qu'on sépare par lévigation.

On peut encore obtenir le métal réduit en décomposant le protochlorure par de l'aluminium.

Il est indispensable dans toutes ces opérations d'éviter avec le plus grand soin l'accès de l'humidité qui décompose le protochlorure et le transforme en un oxyde irréductible par le métal alcalin; il faut ensuite mettre à l'abri du contact de l'air, et pendant tout le temps que dure le refroidissement, l'uranium isolé.

Propriétés. — L'uranium en paillettes ou en globules a une couleur qui rappelle celles du nickel ou du fer; il est dur, quoique facilement rayé par l'acier, et doué d'une certaine malléabilité. Sa densité est comprise entre 18,33 et 18,40.

Le métal pulvérulent se conserve à l'air sans s'altérer notablement; au bout de quelque temps et à la température ordinaire, les paillettes ou les globules se ternissent et prennent une teinte de bronze, ou d'acier bleui au feu. Il s'oxyde très facilement dès qu'on élève la température, et brûle avec une lumière remarquable par son éclat et par sa blancheur; l'oxydation du métal pulvérulent a lieu à une température si basse, que, lorsqu'on chauffe doucement un papier sur lequel se trouvent quelques parcelles d'uranium, celles-ci brûlent avant que le papier prenne feu. Projetées dans la flamme d'une bougie, les particules légères d'uranium se transforment en autant d'étincelles brillantes; enfin la poudre métallique chauffée doucement dans une capsule, brûle bientôt avec une vive incandescence en donnant un oxyde vert foncé d'un volume bien plus considérable que celui du métal employé.

Les globules fondus s'oxydent avec autant de facilité; la lime en détache des parcelles qui brûlent à l'air avec un vif éclat; chauffés eux-mêmes au rouge, ils présentent subitement une vive incandescence et se recouvrent d'un oxyde vert foncé volumineux, à l'intérieur duquel on retrouve encore un fragment de métal inoxydé, si l'on a suspendu à temps l'action de la chaleur.

L'uranium ne décompose pas l'eau à la température ordinaire; il se dissout avec dégagement d'hydrogène dans les acides dilués, en donnant des solutions vertes présentant les caractères des sels de protoxyde, quand l'acide employé n'agit pas lui-même comme un oxydant; il s'unit au chlore avec dégagement de chaleur et de lumière, et brûle dans la vapeur du soufre avec lequel il se combine directement.

L'uranium est un métal magnétique; Faraday a constaté en effet que les oxydes obtenus en calcinant à température plus ou moins élevée des cristaux de nitrate d'urane purifiés par plusieurs cristallisations successives, sont nettement magnétiques; il en est de même du protoxyde d'uranium.

§ 3. — SPECTRE DE L'URANIUM

Il a été étudié par Thalèn au moyen du chlorure, à la surface duquel il faisait éclater de fortes étincelles. Les raies principales sont les suivantes (la longueur d'onde λ est exprimée en dix-millioniémes de millimètre ; 1 représente l'intensité la plus forte, 5 l'intensité la plus faible).

Couleur.	λ	Intensité.
Orangé	5913,0	2
Jaune	5619,0	3
	5579,0	3
	5562,5	3
	5527,0	5
	5509,0	3
	5493,5	1
	5481,5	1
	5479,5	1
	5477,0	1
	5474,5	1
	5384,0	3
Vert	5027,0	3
Bleu	4731,0	3
	4723,0	3
Indigo	4543,0	2
	4472,5	1
	4393,5	3
	4374,0	3
	4362,0	1
	4340,5	1

4. — ALLIAGES DE L'URANIUM

On n'en connaît actuellement qu'un seul qui se produit lors de la préparation du métal dans un vase de platine. Celui-ci est fortement attaqué, et en même temps que de l'uranium isolé on obtient des fibres métalliques déliées et des lamelles brillantes, qui sont un alliage des deux métaux. Sous l'action de la chaleur cet alliage s'oxyde avec production de lumière, en laissant un mélange de platine pulvérulent et d'oxyde vert d'uranium.

COMBINAISONS OXYDÉES DE L'URANIUM

L'uranium en s'unissant à l'oxygène donne un certain nombre de combinaisons, dont les unes sont de véritables oxydes jouant le rôle de bases salifiables,

tandis que les autres ne se combinent pas avec les acides pour donner des sels. On connaît les composés suivants :

U^4O^3, sous-oxyde ;
UO, protoxyde ;
U^4O^5, oxyde noir ;
U^3O^4, oxyde vert ou olivâtre ;
U^2O^3, sesquioxyde ou oxyde jaune,
et peut-être U^2O^5??, acide uranique.

SOUS-OXYDES D'URANIUM

§ 5. — SOUS-OXYDE U^4O^3

Lorsqu'on verse de l'ammoniaque dans une dissolution de sous-chlorure (§ 76) d'uranium, il se fait, d'après M. Péligot, un précipité qui offre successivement plusieurs nuances très fugaces. Il est brun au moment de sa formation ; mais, au bout de quelques instants, sa teinte devient plus claire, jaune verdâtre, et en même temps des bulles d'hydrogène se dégagent du sein de la liqueur ; celles-ci, emprisonnées en partie dans la substance insoluble, la soulèvent et la maintiennent, sous la forme d'une mousse verte, à la surface de la liqueur. Exposé à l'air, le précipité vert-pomme devient hydrate de protoxyde d'uranium brun, qui se transforme bientôt, dans la liqueur ammoniacale, en uranate d'ammoniaque.

Le précipité brun primitif est excessivement instable, et M. Péligot lui attribue la formule U^4O^3, correspondante à celle du sous-chlorure ; ce corps décomposerait l'eau en donnant l'oxyde vert-pomme très instable, et qui n'a pas été examiné.

§ 6. — SOUS-OXYDE U^3O^2

D'après M. Guyard, quand on réduit les sels de sesquioxyde d'uranium par du zinc, on obtient, selon la quantité de ce métal employé, tantôt du protoxyde d'uranium, tantôt des sous-oxydes. Le composé U^3O^2 s'obtiendrait en réduisant par le zinc une solution de sesquioxyde d'uranium dans l'acide chlorhydrique ; il forme des solutions rouge-hyacinthe dans lesquelles les alcalis donnent un précipité d'hydrate vert clair.

§ 7. — SOUS OXYDE U^2O

Il se produit dans les mêmes circonstances que le précédent, mais ses dissolutions sont vert clair, et les alcalis y donnent un dépôt vert clair d'hydrate.

L'analyse de ces sous-oxydes a été faite en évaluant la quantité de caméléon

minéral nécessaire pour les transformer en sesquioxyde. De nouvelles recherches paraissent nécessaires avant d'admettre définitivement leur existence.

PROTOXYDE D'URANIUM

§ 8. — PROTOXYDE D'URANIUM ANHYDRE

C'est la substance qui d'abord avait été prise pour le métal ; on peut l'obtenir amorphe ou cristallisé.

Protoxyde amorphe. — On l'obtient : 1° quand on calcine avec du charbon et à une très haute température les oxydes supérieurs d'uranium;

2° En réduisant par l'hydrogène l'oxyde vert U^3O^4; chauffé dans un courant de ce gaz, il est réduit avec incandescence, et laisse une poudre brune qu'on doit laisser refroidir dans le courant d'hydrogène;

3° En décomposant par la chaleur l'oxalate jaune d'uranium dans un courant d'hydrogène. Au rouge, la décomposition est très rapide, et il faut modérer la vitesse du gaz pour éviter des projections de matière hors du tube dans lequel on opère; le produit formé est d'abord noir, puis brun de cannelle; on le laisse refroidir dans l'hydrogène, et on ferme à la lampe le tube qui le contient.

Propriétés. — Le protoxyde d'uranium amorphe, préparé par ce dernier procédé, est très pyrophorique et s'oxyde à l'air avec une faible incandescence; celui qui provient de la réduction de l'oxyde vert ne s'altère pas à l'air à la température ordinaire ; mais, quand on le chauffe vers le rouge, il s'enflamme, se gonfle et se transforme en oxyde vert. L'acide chlorhydrique gazeux n'agit pas sur lui à haute température, mais l'oxyde pyrophorique perd cette propriété après avoir été fortement chauffé dans un courant de ce gaz.

Protoxyde cristallisé. — On le prépare à l'aide de plusieurs procédés : 1° en calcinant dans un courant d'hydrogène du chlorure double de potassium et d'uranium, la matière fond et il se forme du protoxyde qui cristallise. Après refroidissement et traitement à l'eau froide, le protoxyde se présente sous la forme de petits octaèdres réguliers, brillants, qui, examinés au microscope, paraissent bruns et transparents, et dont la poudre est rouge foncé.

2° On obtient une poudre noire, lourde, et nettement cristallisée quand on dissout de l'uranate d'ammoniaque dans de l'acide chlorhydrique, puis qu'on ajoute à la liqueur une certaine quantité de sel ammoniac et de sel marin. On évapore à sec, on chauffe la masse jusqu'à fusion dans un creuset ouvert, enfin on reprend par l'eau la matière fondue et refroidie (Wöhler).

3° La réduction du sesquioxyde d'uranium par le charbon à très haute température donne du protoxyde sous la forme d'une poudre gris de fer, composée de petites aiguilles douées d'un faible éclat métallique (Bucholz).

4° Le procédé le plus commode consiste à calciner dans un creuset de platine

de l'oxyde vert d'uranium arrosé de quelques gouttes d'acide fluorhydrique; il se transforme entièrement alors en protoxyde cristallisé (Ditte).

Propriétés. — Le protoxyde d'uranium anhydre est inattaquable par les acides sulfurique et chlorhydrique étendus et chauds, mais il se dissout lentement dans l'acide sulfurique concentré; l'acide azotique le transforme en azotate de sesquioxyde; l'acide chlorhydrique gazeux sec ne l'attaque pas, même à chaud. Chauffé au contact de l'air, il s'enflamme au rouge et se transforme en oxyde vert, U^3O^4.

Le protoxyde d'uranium est faiblement magnétique (Faraday); sa densité est 10,15.

§ 9. — PROTOXYDE D'URANIUM HYDRATÉ

On prépare le protoxyde d'uranium hydraté en ajoutant de l'ammoniaque à une solution de protochlorure d'uranium dans de l'eau privée d'air; il se forme un précipité brun foncé, qui, lavé avec de l'eau bouillie, puis séché dans le vide au-dessus d'acide sulfurique, offre l'aspect de fragments agglomérés, noirs à cassure vitreuse. On peut faire la précipitation par de la potasse ou de la soude, mais il est alors très difficile, par des lavages à l'eau froide, d'enlever les dernières traces d'alcali. On obtient le même hydrate en laissant séjourner des fragments de marbre blanc dans une solution de protochlorure d'uranium, maintenue à l'abri du contact de l'air.

Propriétés. — L'hydrate de protoxyde d'uranium est un précipité floconneux brun foncé; il devient noir et plus dense, probablement en se déshydratant, quand on le fait bouillir dans la liqueur au milieu de laquelle il a pris naissance. Il se dissout très facilement dans les acides dilués en donnant des liqueurs vertes qui, par une concentration convenable, sont susceptibles d'abandonner des sels cristallisés; l'hydrate desséché dans le vide est devenu bien moins soluble dans les acides étendus; sous l'action de la chaleur, il perd son eau et se transforme en protoxyde anhydre; il est insoluble dans les alcalis caustiques et dans les carbonates alcalins. Après dessiccation dans le vide, sa formule correspond à la composition UO,HO.

Quand dans une solution bien neutre de nitrate d'argent, on ajoute de l'hydrate de protoxyde d'uranium, puis qu'on agite rapidement, on observe la formation d'un précipité volumineux, le protoxyde se dissout et la liqueur devient verte; il se forme de l'oxyde d'argent et de l'azotate de protoxyde d'uranium :

$$2\,UO + 2\,AzO^5,AgO = 2\,(UO,AzO^5) + 2\,AgO.$$

Si l'on continue à agiter, la liqueur verte devient peu à peu jaune, le précipité diminue de volume et change entièrement d'aspect : c'est alors de l'argent mé-

tallique. L'oxyde d'argent a été réduit par le nitrate de protoxyde d'uranium, qui est devenu nitrate de sesquioxyde :

$$2(UO,AzO^5) + 2AgO = U^2O^3,AzO^5 + AgO,AzO^5 + Ag,$$

réaction manifestée par le changement de couleur de la dissolution (Isambert).

Le protoxyde d'uranium, en se dissolvant dans les acides, donne des sels que nous allons successivement étudier.

SELS DE PROTOXYDE D'URANIUM

Les sels de protoxyde d'uranium sont verts; ils s'oxydent avec une grande facilité sous l'influence de l'oxygène de l'air en se transformant en sels de sesquioxyde. Leur étude est encore fort incomplète, très peu d'entre eux ont été obtenus sous la forme de cristaux.

§ 10. — SULFATES DE PROTOXYDE D'URANIUM

Sulfate neutre ($SO^3,UO,4HO$). — M. Péligot le prépare en versant de l'acide sulfurique dans une solution concentrée de protochlorure; le mélange se prend en masse, on chauffe pour chasser l'acide chlorhydrique, et il reste un produit gélatineux verdâtre, qu'on dessèche presque entièrement. En reprenant cette matière par l'eau, elle se dissout et fournit une liqueur verte, qui, évaporée, laisse déposer des prismes de sulfate de protoxyde $SO^3,UO,4HO$.

Ebelmen l'obtient en traitant l'oxyde vert U^3O^4 par de l'acide sulfurique concentré; si à ce mélange on ajoute de l'eau, puis qu'on évapore la liqueur claire dans le vide, elle donne bientôt un dépôt cristallin vert clair, surtout quand elle renferme un grand excès d'acide.

L'oxyde vert U^3O^4 se comporte, au contact de l'acide sulfurique, comme s'il se dédoublait en UO et U^2O^3, aussi la liqueur renferme-t-elle une quantité notable de sulfate de sesquioxyde. Pour s'en débarrasser et obtenir plus facilement le sulfate vert, Ebelmen ajoute à la solution d'oxyde vert dans l'acide sulfurique, de l'eau et de l'alcool, puis il expose le tout dans un flacon fermé à la lumière solaire; dans ces circonstances, le sesquioxyde est réduit par l'alcool avec formation d'aldéhyde, et peu à peu il se dépose sur les parois du flacon des cristaux de sulfate vert; la liqueur, décantée et concentrée, donne une nouvelle cristallisation. Les cristaux, séchés à la température ordinaire sur du papier à filtrer, présentent la composition $SO^3,UO,2HO$.

Le sulfate de protoxyde d'uranium cristallisé est inaltérable à l'air à la température ordinaire, il perd difficilement son eau, dont il retient encore une certaine quantité à 230 degrés; chauffé au contact de l'air, il dégage de l'acide sulfurique, et laisse du sulfate de sesquioxyde. Il se dissout facilement dans les

acides sulfurique et chlorhydrique étendus, mais très peu dans les acides concentrés.

Le sulfate $SO^3,UO,4HO$ est en cristaux verdâtres appartenant au système du prisme rhomboïdal droit. Ce sont des prismes à quatre pans dont les quatre

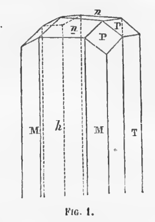


FIG. 1.

arêtes verticales sont tronquées par deux paires de faces, aux sommets, se trouve une pyramide P (fig. 1) très surbaissée et dont les arêtes correspondantes à la plus longue diagonale de la base sont tronquées par les facettes *n*.

ANGLES.

	Mesurés.	Calculés.
h : *n*................	98°	98°4′
n : *n*................	164°	»
P : P................	166°30′	166°32′
h : M................	149°30′	149°31′
M : T................	120°30	»
h : T................	90°	»
n : P................	146°25′	146°30′

VALEURS DES AXES

$$a : b : c = 0,1419 : 1 : 0,2123.$$

Le sulfate de protoxyde d'uranium se dissout dans l'eau, mais en même temps il se décompose; la liqueur devient laiteuse, prend une réaction acide prononcée, et il se dépose un sous-sulfate ; mais, conformément aux lois de la dissociation par l'eau, il suffit de concentrer cette solution pour obtenir de nouveau les cristaux de sulfate neutre.

Sous-sulfate de protoxyde d'uranium ($SO^3,2UO,4HO$). — Il se produit quand on traite par une grande quantité d'eau le sel précédent; c'est alors une poudre vert clair, renfermant $2UO,SO^3,4HO$.

Quand on traite l'oxyde vert U^3O^4 par de l'acide sulfurique, et qu'après avoir

volatilisé l'excès de cet acide on reprend la masse par de l'eau, on obtient une liqueur verte qui se trouble quand on la porte à l'ébullition; elle dépose des flocons vert clair qui ont la composition du sous-sulfate et qui se redissolvent par refroidissement. La liqueur contient, en effet, du sulfate uraneux et un excès d'acide sulfurique; celui-ci, n'étant pas en quantité suffisante pour empêcher la dissociation par l'eau quand la température s'élève, il se dépose du sous-sel, et une nouvelle proportion d'acide sulfurique se sépare de manière à arriver à l'état d'équilibre qui correspond à la température de l'expérience. Par refroidissement, les conditions d'équilibre redeviennent ce qu'elles étaient d'abord, et le sous-sel disparaît en se dissolvant.

Quand on expose à la lumière solaire une solution de sulfate de sesquioxyde d'uranium dans de l'alcool faible, la liqueur se décolore bientôt complètement; il se forme de l'aldéhyde et il se dépose une poudre vert clair qui, séchée dans le vide au-dessus d'acide sulfurique, contient $2\,UO,SO^3,2\,HO$.

Le sous-sulfate est lui-même décomposé par l'eau, surtout à l'ébullition, la liqueur devient acide et ne contient pas d'uranium; la matière qui reste devient noire à mesure qu'elle perd des proportions de plus en plus considérables d'acide sulfurique.

Sulfate double de protoxyde d'uranium et de potasse. — Il se dépose quand on évapore une solution aqueuse des deux sels composants. Ce sont des croûtes cristallines vertes qui renferment $KOSO^3,2(UOSO^3),HO$. Ce sel est très peu soluble dans l'eau; soumis à l'action de la chaleur, il perd de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique, en même temps qu'il se forme un peu d'uranate de potasse.

Sulfate double de protoxyde d'uranium et d'ammoniaque. — Il se prépare comme le précédent, et se présente sous l'aspect de petits mamelons verts formés d'aiguilles groupées autour d'un centre commun. Les cristaux qui présentent la composition SO^3AzH^4O,SO^3UO,HO sont plus solubles dans l'eau que ceux du sel double de potasse; la solution se décompose sous l'action de la chaleur et dépose du sous-sulfate de protoxyde d'uranium.

§ 11. — SULFITE DE PROTOXYDE D'URANIUM

Poudre verte obtenue par le mélange d'une solution d'un sulfite alcalin neutre avec du protochlorure d'uranium; de l'acide sulfureux devient libre et il se précipite le sous-sulfite $SO^2,2\,UO,2\,HO$. Celui-ci est un peu soluble dans l'acide sulfureux, mais il se dépose quand on chasse cet acide par évaporation; il se dissout dans les acides étendus. Chauffé doucement à l'abri du contact de l'air, il perd de l'acide sulfureux et laisse du protoxyde d'uranium.

§ 12. — AZOTATE DE PROTOXYDE D'URANIUM

Il se produit, comme on l'a vu (§ 9), quand on traite une solution de nitrate

d'argent par de l'hydrate de protoxyde d'uranium, mais il n'a pas été obtenu cristallisé. La liqueur verte qui se forme dans ces circonstances réduit presque immédiatement l'oxyde d'argent en donnant de l'azotate de sesquioxyde.

§ 13. — PHOSPHATES DE PROTOXYDE D'URANIUM

Le phosphate de soude donne dans une dissolution de protochlorure d'uranium un précipité gélatineux vert qui renferme $2UO,PhO^5,3HO$; ce sel est insoluble dans l'eau et dans les acides étendus; l'acide chlorhydrique concentré en dissout une très faible quantité que l'eau reprécipite; l'ammoniaque ne l'attaque pas, mais la potasse lui enlève tout son acide phosphorique.

Le métaphosphate de soude, versé dans une solution en excès et légèrement chaude de protochlorure d'uranium, donne un sel qui a pour formule $2PhO^5,3UO,3HO$; si le métaphosphate est en excès, la composition du précipité est exprimée par $PhO^5,UO,3HO$.

§ 14. — ARSÉNIATE DE PROTOXYDE D'URANIUM

En opérant comme il vient d'être dit, mais avec de l'arséniate de soude, on obtient un précipité vert qui contient $2UO,AsO^5,4HO$. Il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique et la solution ne précipite pas par l'eau, mais l'ammoniaque y donne un précipité très volumineux, gris vert, d'un sous-arséniate. La potasse le décompose comme le phosphate correspondant.

§ 15. — PERCHLORATE DE PROTOXYDE D'URANIUM

En dissolvant de l'hydrate de protoxyde dans de l'acide perchlorique, on obtient une solution vert foncé que l'on peut concentrer en un sirop vert ; dès qu'on la chauffe, l'oxyde se peroxyde aux dépens de l'acide et la liqueur jaunit. — Avec l'acide *chlorique* on obtient un résultat tout à fait analogue.

Les acides *iodique* et *periodique* donnent dans une solution de protochlorure d'uranium des précipités gris vert qui s'altèrent très vite en s'oxydant.

§ 16. — CARBONATE DE PROTOXYDE D'URANIUM

On n'a pas pu l'obtenir. — Lorsqu'on verse un carbonate alcalin dans une solution de protochlorure d'uranium, il se dégage de l'acide carbonique et il se dépose de l'hydrate de protoxyde; avec du sulfate uraneux on obtient un dépôt de sous-sulfate. L'hydrate de protoxyde d'uranium se dissout en petite quantité dans les carbonates alcalins, mais sans donner de liqueur verte, et il se dépose dès que la solution cesse d'être saturée d'acide carbonique.

§ 17. — BORATE DE PROTOXYDE D'URANIUM

Précipité gris vert qui se forme par voie de double décomposition; quand on le lave, il cède son acide à la liqueur et laisse de l'hydrate de protoxyde d'uranium.

§ 18. — FORMIATE DE PROTOXYDE D'URANIUM

Le formiate de soude ne donne aucun précipité dans le protochlorure d'uranium, mais il suffit de chauffer la liqueur pour que le formiate se dépose; il contient UO,C^2HO^3, et se dissout dans le formiate alcalin en excès.

§ 19. — ACÉTATE DE PROTOXYDE D'URANIUM

On l'obtient quand on laisse évaporer lentement une solution d'hydrate de protoxyde d'uranium dans l'acide acétique. Il se dépose des aiguilles fines, vert foncé, souvent groupées en mamelons. Leur composition répond à la formule $C^4H^3O^3(UO),C^4H^4O^4$. Au contact de l'air il s'altère, absorbe de l'oxygène et donne des cristaux mamelonnés formés de petites aiguilles vert foncé d'un acétate double de protoxyde et de sesquioxyde d'uranium.

§ 20. — OXALATES DE PROTOXYDE D'URANIUM

Oxalate neutre $[C^4U^2O^8,6HO = C^4O^6,(UO)^2,6HO]$. — On l'obtient par l'action de l'acide oxalique sur une solution de protochlorure d'uranium, le précipité qui prend naissance est lavé plusieurs fois à l'eau bouillante, afin d'enlever l'oxalate de sesquioxyde qu'il peut contenir. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche, légèrement verdâtre, très peu soluble dans l'eau froide ou chaude, et ne s'altère pas à l'air à la température ordinaire, mais dans le vide il perd 4 équivalents d'eau de cristallisation. Il se dissout très difficilement dans l'acide chlorhydrique; la potasse et l'ammoniaque le décomposent entièrement.

Oxalate acide $[C^4U^2O^8,2(C^4HUO^8)]$. — On l'obtient en faisant bouillir longtemps le sel précédent avec de l'acide oxalique: c'est une matière insoluble dans la liqueur au milieu de laquelle elle se forme.

Une petite quantité d'hydrate de protoxyde d'uranium se dissout dans une solution d'acide oxalique en donnant une liqueur verte, ce qui semble indiquer l'existence d'un oxalate plus acide que le précédent. En ajoutant une plus grande quantité d'oxyde hydraté, la liqueur se décolore, et tout se précipite à l'état d'oxalate neutre.

Oxalate double de protoxyde d'uranium et de potassium. — En faisant bouillir de l'hydrate de protoxyde d'uranium récemment précipité avec une solution de bioxalate de potasse, la liqueur verdit légèrement et on obtient l'oxalate double sous la forme d'une poudre gris vert contenant $[C^4K^2O^8,5C^4U^2O^8,10HO]$.

Oxalate double de protoxyde d'uranium et d'ammonium. — Il s'obtient comme celui de potasse, mais avec le bioxalate d'ammoniaque ; le sel est soluble dans l'eau et donne une solution vert foncé, qui, par l'évaporation, laisse une masse cristalline verte qui renferme $[C^4(AzH^4)^2O^8,C^4U^2O^8,2HO]$.

§ 21. — SUCCINATE DE PROTOXYDE D'URANIUM

Poudre vert foncé qui se produit par voie de double décomposition.

§ 22. — TARTRATES DE PROTOXYDE D'URANIUM

Quand on verse goutte à goutte de l'acide tartrique dans une solution de protochlorure d'uranium, on obtient une liqueur verte et un précipité gris ver qui, après dessiccation à l'air, contient :

$$C^8U^2(H^2O^2)^2(O^4)^2,C^8UH(H^2O^2)^2(O^4)^2,6HO = C^8H^4O^{10}2UO,C^8H^4O^{10},UOHO,6HO.$$

Ce composé est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide chlorhydrique, et la liqueur évaporée constitue un sirop vert qui renferme du tartrate acide de protoxyde d'uranium et du protochlorure ; une solution alcaline précipite de cette liqueur le sel primitif inaltéré. A 100 degrés il perd de l'eau et laisse un résidu qui renferme : $2[C^8H^4O^{10}2UO,C^8H^4O^{10}UOHO],3HO$.

Tartrate double de potasse et de protoxyde d'uranium. — En faisant digérer le tartrate précédent avec une solution de tartrate neutre de potasse, ou en faisant bouillir de l'hydrate de protoxyde d'uranium avec du bitartrate de potasse, on obtient une liqueur verte qui se réduit par l'évaporation en une masse noire brillante ; celle-ci, reprise par très peu d'eau, laisse du bitartrate de potasse, et donne une liqueur qui, évaporée de nouveau, abandonne un résidu qui renferme $2(C^8H^4O^{10}2KO),(C^8H^4O^{10}2UO),4UO,2HO$. La solution de ce sel est précipitée par la potasse caustique, mais elle ne l'est ni par l'ammoniaque ni par les carbonates alcalins.

Avec le bitartrate d'ammoniaque on obtient un sel double tout semblable à celui de potasse.

SESQUIOXYDE D'URANIUM

§ 23. — SESQUIOXYDE CRISTALLISÉ

Une solution d'acétate d'uranyle à 2 pour 100 chauffée une centaine d'heures à 175 degrés dans un tube scellé, donne de l'acide acétique et du sesquioxyde d'uranium cristallisé que l'on débarrasse par lévigation de la silice enlevée aux tubes. Cet oxyde est hydraté et présente la formule U^2O^3,HO.

Les cristaux de sesquioxyde d'uranium hydraté sont des prismes à 6 pans, tellement surbaissés quelquefois, qu'ils présentent l'aspect de tables hexagonales. Ils appartiennent au système hexagonal; les angles sont de 120 degrés.

On rencontre aussi des cristaux groupés en sphérolites et qui présentent dans la lumière polarisée la croix noire que donnent également les sphérolites de calcédoine et de calcite, substances qui toutes deux cristallisent dans le système hexagonal (Riban).

§ 24. — SESQUIOXYDE HYDRATÉ AMORPHE

On peut l'obtenir de différentes façons:

1° On chauffe du nitrate d'urane au bain de sable jusqu'à ce qu'il ne dégage plus d'acide nitrique, puis on traite par l'eau bouillante la masse jaune poreuse que l'on obtient jusqu'à ce que cette eau ne lui enlève plus rien. Il reste une poudre jaune insoluble qui ne retient pas d'acide nitrique et qui est de l'hydrate de sesquioxyde d'uranium (Berzelius).

2° On fait bouillir une dissolution de carbonate double d'ammoniaque et de sesquioxyde d'uranium; il se dépose du sesquioxyde hydraté renfermant environ 2 centièmes d'ammoniaque; le précipité, abandonné dans un flacon mal bouché, perd son ammoniaque, et il reste un hydrate U^2O^3,2HO (Ebelmen).

3° On expose à la lumière solaire une solution aqueuse d'oxalate de sesquioxyde d'uranium; elle se trouble bientôt et dépose, au bout de quelque temps, des flocons brun violacé; il se dégage en même temps un mélange à proportions variables d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. Quand l'oxalate est entièrement décomposé, la liqueur se décolore, s'éclaircit, tout l'acide oxalique a disparu et le précipité violacé commence à jaunir; on le met sur un filtre et on l'abandonne à l'air; il s'oxyde très rapidement et se change en une matière jaune-serin qui est l'hydrate de sesquioxyde U^2O^3,2HO (Ebelmen).

4° On dissout de l'azotate d'urane dans de l'alcool absolu et on évapore doucement, sans aller jusqu'à l'ébullition. Lorsque la liqueur atteint un certain degré de concentration, un mouvement tumultueux se manifeste, il se dégage un mélange de vapeurs nitreuses, d'aldéhyde, d'acide formique, d'éther nitreux, et il reste une masse spongieuse, jaune orangé, qui, traitée par l'eau, lui abandonne de l'azotate non décomposé, et laisse une matière jaune-serin insoluble.

Celle-ci, lavée à l'eau bouillante jusqu'à cessation de toute réaction acide, renferme U^2O^3,HO (Malaguti).

Propriétés. — L'hydrate U^2O^3,2HO est une poudre jaune clair très soluble dans les acides avec lesquels il forme des solutions jaunes. Chauffé à 100 degrés au contact de l'air, il devient d'un jaune plus intense et perd la moitié de son eau; à la température ordinaire il ne s'altère pas à l'air et n'en attire pas l'acide carbonique.

L'hydrate U^2O^3,HO n'est pas décomposé dans le vide sec, ni dans l'air sec à 100 degrés. Sa densité est 5,926 à 15 degrés; quand on le chauffe, il perd de l'eau et devient d'un brun plus ou moins foncé, suivant la température. D'après Ebelmen, la totalité de son eau s'échappe à 300 degrés, en laissant du sesquioxyde anhydre; d'après Malaguti, il en renferme encore à 400 degrés, et il ne peut pas a perdre entièrement sans laisser dégager en même temps une partie de son oxygène.

Le sesquioxyde d'uranium n'est pas magnétique (Faraday); chauffé, il se décompose et donne de l'oxyde vert U^3O^4.

L'hydrate de sesquioxyde se dissout dans les carbonates et dans les bicarbonates alcalins, surtout dans le carbonate d'ammoniaque; cette propriété tient à la formation de carbonates doubles solubles dans l'eau (§ 36).

COMBINAISONS DU SESQUIOXYDE D'URANIUM AVEC LES ACIDES

§ 25. — CONSTITUTION DES SELS FORMÉS PAR LE SESQUIOXYDE D'URANIUM

Le sesquioxyde d'uranium se dissout dans tous les acides et donne des liquides jaunes, qui par l'évaporation abandonnent des sels nettement cristallisés; mais ces combinaisons n'obéissent pas aux lois générales de la composition des sels. Aucune d'elles n'a la composition normale des sels de sesquioxyde, et cette circonstance a conduit M. Péligot à envisager ces composés d'une manière toute particulière.

Le protoxyde d'uranium se comporte en effet avec les acides comme un protoxyde ordinaire, il se combine avec eux à équivalents égaux pour donner des sels neutres; mais, quand on le met en contact avec le chlore, il n'agit plus de même : il peut se combiner intégralement à ce gaz et donner naissance à un composé ternaire qui, lui, se comporte absolument comme un chlorure; c'est ainsi que, par exemple, il s'unit avec les chlorures alcalins pour donner des chlorures doubles doués de tous les caractères que présentent les chlorures doubles ordinaires. Non seulement le chlore se combine au protoxyde d'uranium pour donner le composé (U^2O^2)Cl, mais d'autre part, en agissant sur le sesquioxyde, l'acide chlorhydrique produit non pas un sesquichlorure, mais le même corps (U^2O^2)Cl.

Considérons maintenant les sels formés par les acides oxygénés avec le sesquioxyde d'uranium, nous voyons que tous rentrent dans la formule (U^2O^2)O,A, tandis que si ce corps était comparable aux sesquioxydes de fer, de chrome ou

d'aluminium, les sels neutres devraient renfermer 3 équivalents d'acide; ajoutons enfin qu'il existe un émétique (tartrate d'antimoine et d'un protoxyde) dans lequel entre le sesquioxyde d'uranium, mais il y remplace les protoxydes de potassium ou de sodium, et non pas le sesquioxyde d'antimoine.

Ces considérations ont conduit M. Péligot à considérer le sesquioxyde d'uranium non pas comme un sesquioxyde U^2O^3, mais comme le protoxyde $(U^2O^2)O$ d'un radical oxygéné U^2O^2 qui joue en effet partout le rôle d'un métal, et auquel il a donné le nom d'*uranyle*. Le protoxyde qui fait partie constituante des sels de protoxyde d'uranium est-il identique à celui qui forme l'uranyle, ou bien y a-t-il là deux états différents de condensation du protoxyde, les deux hypothèses sont acceptables; cependant ce que l'on constate avec d'autres corps conduirait plutôt à admettre l'existence de deux états différents de condensation du protoxyde d'uranium.

Quoi qu'il en soit, nous envisagerons avec M. Péligot les sels de sesquioxyde d'uranium comme dérivant d'un protoxyde, en réservant le nom de protoxyde d'uranium à la base des sels verts, et en appelant *oxyde d'uranyle* le composé $(U^2O^2)O = U^2O^3$ dans lequel le groupement $U^2O^2 = 2UO$ se conduit comme un métal; cette hypothèse a l'avantage de donner aux sels jaunes d'uranium une composition analogue à celle des autres composés métalliques; leur étude va nous montrer du reste que, si nous ne pouvons démontrer que le radical uranyle a une existence réelle, tout se passe au moins comme s'il existait.

SELS D'URANYLE

§ 26. — SULFATES DE PROTOXYDE D'URANYLE

Sulfate neutre hydraté $[SO^3(UO)^2O,3HO]$. — Ebelmen l'a obtenu en traitant le nitrate cristallisé pur par de l'acide sulfurique, évaporant fortement à sec pour chasser l'excès d'acide, reprenant par l'eau, puis concentrant de nouveau la liqueur pour la faire cristalliser. Amenée à consistance sirupeuse, elle reste quelque temps en cet état; mais, abandonnée à elle-même, elle fournit au bout d'un certain temps des cristaux très nets, qu'il est facile de séparer de l'eau mère.

On peut le préparer encore en traitant le sesquioxyde d'uranium par de l'acide sulfurique, ou l'oxyde vert par ce même acide, mais en présence d'acide nitrique.

Ce sulfate s'effleurit légèrement par une longue exposition à l'air; chauffé à 100 degrés ou exposé dans le vide sec, il perd les deux tiers de son eau et se change en un nouvel hydrate $SO^3(U^2O^2)O,HO$, qui, exposé à l'air, en absorbe l'humidité et repasse à l'état de sel à 3 équivalents d'eau. Quand on laisse tomber de l'eau goutte à goutte sur le sel effleuri, la combinaison s'effectue avec dégagement de chaleur et l'on entend un sifflement qui accompagne la transformation d'une partie de l'eau en vapeur.

Le sulfate monohydraté ne commence à perdre son eau qu'à la température

de 150 degrés, comme le font les sulfates de zinc et de magnésie; calciné plus fortement, il se décompose et laisse un résidu d'oxyde vert d'uranium. Chauffé dans un courant d'hydrogène, il perd d'abord de l'eau et de l'acide sulfureux, puis de l'hydrogène sulfuré et du soufre; il laisse finalement du protoxyde d'uranium parfaitement pur.

Le sulfate d'uranyle est soluble dans l'eau; 100 grammes de ce liquide dissolvent à 22 degrés, 216 grammes de sel à 3 équivalents d'eau, et 360 à la température de l'ébullition. Il se dissout également dans l'alcool, et donne une solution qui se réduit sous l'action de la lumière solaire.

Johannite. — Sulfate d'uranyle hydraté naturel, qui se trouve avec les minerais d'uranium à Joachimsthal, en Bohême, et à Johann-Georgenstadt, en Saxe; il renferme 6 centièmes d'eau et de 5 à 6 centièmes de cuivre; ce sont de petits groupes cristallins d'un beau vert-émeraude, doués d'un éclat vitreux, transparents ou translucides. Les cristaux dérivent d'un prisme clinorhombique pour lequel $m : m = 69$ degrés.

Dureté, 2 à 2,5; densité, 3,19.

La johannite est un peu soluble dans l'eau et donne une liqueur de saveur amère et faiblement astringente; dans le tube bouché elle perd de l'eau et de l'acide sulfureux en devenant brune, puis noire; sur le charbon au chalumeau, on a de l'acide sulfureux et une scorie noire.

Zippéite. — Sulfate d'uranyle hydraté naturel, que l'on rencontre à Joachimsthal; il se présente en petites aiguilles ou en croûtes feutrées, tantôt jaune de soufre, tantôt avec une nuance orangée. Sa dureté est 3. Certains échantillons renferment de l'oxyde de cuivre.

Sulfate neutre anhydre $[SO^3(U^2O^2)O]$. — En faisant cristalliser le sel précédent dans de l'acide sulfurique concentré, on obtient des cristaux anhydres jaune-succin, non fluorescents, qui renferment $SO^3(U^2O^2)O$. Ce composé n'est pas altéré par une chaleur modérée, il se dissout lentement, mais abondamment dans l'eau, et attire l'humidité de l'air (Schultz-Sellack).

Sulfate acide hydraté $[2\,SO^3(U^2O^2)O,HO]$. — Péligot l'a obtenu en dissolvant le sulfate sec $SO^3(U^2O^2)O$ dans de l'acide sulfurique concentré récemment bouilli; il se dépose dans la liqueur refroidie un sel déliquescent, difficile à purifier de l'acide sulfurique qui l'imprègne. Abandonné pendant longtemps dans le vide sur de la porcelaine dégourdie, sa composition correspond à la formule $2\,SO^3(U^2O^2)O,HO$; il se présente sous la forme de petites aiguilles groupées en mamelons, et il est bien plus vert que le sulfate neutre (Péligot).

Quand on évapore lentement à 200 degrés une solution de sulfate d'uranyle dans de l'acide sulfurique moyennement concentré, on obtient ce sel acide en beaux cristaux vert jaune et fluorescents (Schultz-Sellack).

Sulfate acide anhydre $[2\,SO^3(U^2O^2)O]$. — Quand, à une solution de sulfate neutre dans de l'acide sulfurique concentré, on ajoute de l'acide sulfurique

anhydre, on voit se déposer au bout de quelque temps de petits cristaux jaunes de sulfate acide anhydre, mais bientôt apparaissent en même temps des aiguilles de sulfate acide hydraté. Le sel anhydre est excessivement avide d'eau (Schultz-Sellack).

Sulfate basique [$SO^3,3[(U^2O^2)O]$]. — Ordway l'a obtenu en traitant une solution de sulfate neutre par du carbonate de baryte, et l'on trouve dans la nature un certain nombre de composés qui semblent se rattacher à ce corps.

Uraconise ou *uranocre*. — Poussière jaune écailleuse que l'on trouve à Joachimsthal, sous la forme d'enduit sur d'autres minerais uranifères; elle contient $SO^3,3[(U^2O^2)O],14HO$.

Voglianite. — Sous-sulfate que l'on rencontre à Joachimsthal sous la forme d'enduit vert pistache ou vert-de-gris. Cette matière, tantôt terreuse, parfois en globules, renferme :

Acide sulfurique..............	12,34
Oxydes d'uranium (UO et U^2O^3)..	79,50
Protoxyde de fer............ .	0,12
Chaux.......................	1,66
Eau.........................	5,49
	99,11

Uranochalcite (urangrün). — Sous-sulfate multiple que l'on rencontre encore à Joachimsthal sous la forme de cristaux aciculaires vert d'herbe, le plus souvent agglomérés en croûtes veloutées. Sa dureté varie de 2 à 2,5, et il se laisse facilement réduire en poussière vert-pomme. L'uranochalcite contient :

Acide sulfurique..............	20.03
Oxydes d'uranium (UO et U^2O^3)..	36,14
Protoxyde de fer..............	0,14
Protoxyde de cuivre...........	6,55
Chaux.......................	10,10
Eau.....................	27,16
	100,12

Sulfate double d'uranyle et de potasse. — Obtenu par Ebelmen en faisant cristalliser un mélange de sulfate d'uranyle et de sulfate de potasse; comme il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, il est facile de le purifier de tout excès de ce dernier. Il se présente sous la forme d'une masse confusément cristallisée, d'un beau jaune-citron et inaltérable à l'air. 100 parties d'eau en dissolvent 11 à 22 degrés, et 196 à 100 degrés.

Quand on le chauffe, il perd son eau de cristallisation, puis fond au rouge sans se décomposer. Le sel fondu et refroidi est d'un jaune grisâtre et se dissout dans l'eau en formant une solution jaune-citron.

La composition de ce sulfate double correspond à la formule ·

$KOSO^3,(U^2O^2)OSO^3,2HO,$

Sulfate double d'uranyle et de soude [$NaOSO^3,(U^2O^2)OSO^3,5HO$]. — On l'obtient comme le précédent. Il perd très facilement une partie de son eau, et si on le chauffe graduellement jusqu'à 150 degrés il n'en retient qu'un seul équivalent; ce dernier se dégage entre 250 et 290 degrés.

Sulfate double d'uranyle et de rubidium. — $RbOSO^3,(U^2O^2)OSO^3,2HO$. Il se prépare en faisant cristalliser un mélange à équivalents égaux des deux sulfates. Il perd son eau à 100 degrés.

Sulfate double d'uranyle et de thallium. [$TlOSO^3,(U^2O^2)OSO^3,3HO$]. — Il s'obtient toujours de la même manière; il perd entièrement son eau quand on le chauffe à 100 degrés.

Sulfates doubles d'uranyle et d'ammoniaque. — 1° *Sulfate* $SO^3AzH^4O,SO^3(U^2O^2)O,2HO$. — On le prépare en faisant cristalliser un mélange à équivalents égaux des deux sulfates. Il perd son eau totalement, mais lentement, quand

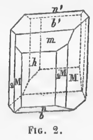


FIG. 2.

on le maintient pendant longtemps à 100 degrés. Ce sulfate cristallise dans le système du prisme oblique à base rectangle; les cristaux très petits (fig. 2), souvent accolés, ont donné lieu aux mesures approximatives suivantes :

h : 2M......	= 120°35′
h : M.......	= 109°40′
h : *n*........	= 118°
h : *m*.......	= 133° à 133°30′
m : *b*′.......	= 149°30′ à 150°
n : *b*........	= 139° à 140°
m : M.......	= 103°30′ environ
n : M.......	= de 98°50′ à 99°.

2° *Sulfate* $SO^3AzH^4O,2[(U^2O^2)O,SO^3]$. — On l'obtient en chauffant le sel précédent bien sec dans un vase ouvert à une température d'environ 325 degrés. On peut le chauffer jusqu'au rouge sombre sans le décomposer.

Sulfate double d'uranyle et de magnésium. — Un mélange des deux sulfates donne naissance à un sel double qui correspond à la formule

$MgOSO^3,(U^2O^2)OSO^3,4HO$; on peut, dans des circonstances mal définies, l'obtenir avec 7 équivalents d'eau de cristallisation.

Sulfate double d'uranyle et de chaux. — *Medjidite.* — On trouve à Joachimsthal et à Andrinople un minéral jaune foncé, transparent, dont la cassure présente un éclat vitreux. Sa dureté est 2,5; sa composition correspond à celle d'un sulfate double hydraté d'uranyle et de calcium.

Sulfate double d'uranyle et de protoxyde d'uranium. — Berzelius admet qu'il constitue une matière vert pâle, que l'on obtient en dissolvant de l'oxyde vert d'uranium dans de l'acide sulfurique concentré, puis évaporant l'excès d'acide. La matière verte se dissout dans l'eau, et la liqueur contient du sulfate de protoxyde d'uranium; ce dernier se décompose quand on la chauffe, en donnant un dépôt de sous-sulfate de protoxyde qui se redissout par le refroidissement.

Uranochalcolite. — A ce sulfate paraît se rattacher une substance que l'on rencontre à Joachimsthal, l'uranochalcolite. On la regarde comme une combinaison de sulfate double d'uranyle et de cuivre, avec le sulfate double d'uranyle et de protoxyde d'uranium.

§ 27. — SULFITES DE PROTOXYDE D'URANYLE

Sulfite neutre [$SO^2(U^2O^2)O,3HO$]. — Il se dépose, d'après Muspratt, sous la forme d'un précipité floconneux jaune pâle quand on verse une solution de sulfite neutre d'ammoniaque dans de l'azotate d'uranyle. D'après Remelé, on l'obtient également par le même procédé sous la forme d'un précipité cristallin très brillant, ne renfermant que 2 équivalents d'eau, mais ce savant le regarde comme toujours mélangé d'une certaine quantité d'uranate d'ammoniaque.

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide sulfureux dans de l'eau tenant en suspension du sesquioxyde d'uranium, celui-ci se dissout et la liqueur se colore en jaune. En l'abandonnant à l'évaporation spontanée, elle dépose de petites aiguilles prismatiques jaunes de sulfite neutre $SO^2(U^2O^2)O,4HO$ (Girard).

Le sulfite d'uranyle ne s'altère pas à l'air à la température ordinaire; il est insoluble dans l'eau et dans les sulfites alcalins, mais il se dissout dans une solution aqueuse ou alcoolique d'acide sulfureux, pour se précipiter quand on fait bouillir la liqueur. Il se décompose quand on le chauffe, en dégageant de l'eau et de l'acide sulfureux et laissant un résidu d'oxyde vert d'uranium.

Sulfite basique. — Quand on fait passer un courant d'acide sulfureux dans de l'eau tenant en suspension de l'uranate d'ammoniaque, celui-ci se dissout et la liqueur dépose un mélange de deux sels, dont l'un est le sulfite neutre et l'autre un sous-sulfite en petits cristaux grenus. Ce dernier a été obtenu par Berthier en faisant bouillir un sel d'uranyle avec du sulfite d'ammoniaque.

L'acide sulfureux liquéfié n'agit pas à la température ordinaire sur l'hydrate de sesquioxyde d'uranium.

Sulfites doubles. — Quand, à la solution jaune obtenue par l'action d'un courant d'acide sulfureux sur du sesquioxyde d'uranium, on ajoute une solution très acide d'un des sulfites de potasse, de soude, ou d'ammoniaque, il se forme des précipités jaunes cristallins qui, d'après Scheller, contiennent :

$$S^2O^4(U^2O^2)OKO,(U^2O^2)OHO$$
$$S^2O^4(U^2O^2)ONaO,(U^2O^2)O,HO$$
$$S^2O^4(U^2O^2)OAzH^4O,(U^2O^2)O,HO.$$

Ces composés renferment en outre de l'eau de cristallisation, tantôt 1, tantôt 2 équivalents. Ils sont insolubles dans l'eau, sauf celui de soude qui est peu soluble, et se décomposent quand on les chauffe. Ces expériences demanderaient à être reprises : il paraît en effet singulier que ces sels basiques prennent naissance dans une liqueur très acide.

§ 28. — SÉLÉNITE DE PROTOXYDE D'URANYLE

Sélénite neutre. [$SeO^2(U^2O^2)O,2HO$]. — Il se présente sous l'aspect d'une poudre jaune citron, insoluble dans l'eau, qui, sous l'action de la chaleur, perd de l'eau et de l'acide sélénieux en laissant un résidu d'oxyde vert d'uranium.

Sélénite acide. — Quand on fait digérer le sel neutre avec une solution d'acide sélénieux, on obtient :

1° Le sel, $5SeO^2,3(U^2O^2)O,9HO$, poudre cristalline, qui perd 8 équivalents d'eau quand on la chauffe à 100 degrés;

2° Le sel, $5SeO^2 3(U^2O^2)O,7HO$, poudre cristalline jaune qui perd 6 équivalents d'eau quand on la chauffe à 100 degrés (Nilson).

§ 29. — TELLURATE DE PROTOXYDE D'URANYLE

Le tellurate neutre $TeO^3(U^2O^2)O$ s'obtient en versant un tellurate alcalin dans une dissolution de nitrate d'uranyle; c'est une poudre jaune-citron pâle, insoluble dans l'eau ainsi que dans un excès de nitrate d'uranyle.

§ 30. — AZOTATE D'URANYLE

Azotate neutre. — 1° *Azotate* $AzO^5(U^2O^2)O,6HO$. — C'est le sel d'uranyle qu'on obtient le plus facilement à l'état pur, et c'est par son intermédiaire qu'on extrait l'uranium de ses minerais (§ 111). Une dissolution aqueuse de ce sel le dépose par évaporation lente en grandes tables jaune-serin qui appartiennent au système du prisme rectangulaire droit (fig. 3) ; on trouve :

ANGLES

	Mesurés.	Calculés.
$h : t$	= 90°	»
$h : m$	= 121°20′	»
$m : m$	= 117°20′	»
$t : o$	= 120°45′	»
$o : m$	= 149°15′	»
$o : o$ (par derrière)..	= 127°	126°52′
$h : o$	= 116°30′	116°34′

VALEUR DES AXES

$a : b : c = 0{,}6088 : 1 : 0{,}874.$

Ce sel est très soluble dans l'eau qui, à 18 degrés, en dissout le double de son poids; l'alcool anhydre en dissout trois fois et demie le sien et donne une solution jaune qui, par distillation, se décompose; il se dépose une matière jaune de composition variable et il se dégage des produits de l'oxydation de l'alcool.

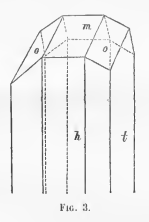


Fig. 3.

L'éther en dissout une grande quantité, et la solution, exposée aux rayons solaires, se réduit et dépose de l'oxyde vert, en devenant verte elle-même; les solutions alcoolique et éthérée, lentement évaporées, déposent le nitrate en beaux cristaux.

La densité des cristaux de nitrate d'uranyle est 2,807; ils fondent à 59 degrés.

2° *Nitrate* $AzO^5(U^2O^2)O,3HO$. — L'hydrate précédent, abandonné dans le vide à la température ordinaire, y perd la moitié de son eau de cristallisation.

Le nitrate à 6 équivalents d'eau fond à 59 degrés dans son eau de cristallisation, et, si l'on chauffe davantage, il perd de l'eau et de l'acide azotique; en s'arrêtant au moment où les vapeurs rouges apparaissent, il reste un liquide jaune, qui se solidifie par le refroidissement en une masse transparente jaune orangé. Celle-ci se dissout facilement, surtout à chaud, dans l'acide azotique monohydraté, et la liqueur dépose en se refroidissant des cristaux jaunes de l'hydrate

à 3 équivalents d'eau. On peut l'obtenir encore en faisant cristalliser le nitrate à 6 équivalents dans un grand excès d'acide nitrique.

Cet hydrate est en aiguilles jaunes, fluorescentes, qui ne s'effleurissent pas dans le vide à la température ordinaire, mais qui absorbent l'humidité atmosphérique en se réduisant en poussière; il est soluble dans l'acide azotique monohydraté, dont 100 parties à 14 degrés en retiennent 39 de sel.

3° *Nitrate* $AzO^5(U^2O^2)O,HO$. — Il se produit quand on chauffe le sel précédent de manière à le réduire en une masse jaune transparente qui ne retient alors que 1 équivalent d'eau.

Propriétés. — Le nitrate d'uranyle se décompose complètement sous l'action de la chaleur en donnant de l'oxyde vert U^3O^4. Nous avons vu (§ 24) qu'il peut servir également à préparer le sesquioxyde d'uranium.

Le nitrate d'uranyle est diamagnétique; une solution aqueuse de ce corps, soumise à l'influence du magnétisme, exerce sur la lumière polarisée une action moindre que celle de l'eau qu'il contient, ce qui conduit à regarder comme négatif le pouvoir rotatoire magnétique du nitrate; cette conclusion est confirmée par l'étude des solutions alcoolique et éthérée. Le nitrate d'uranyle constitue ainsi un troisième exemple d'un corps possédant un pouvoir rotatoire magnétique négatif, et à ce point de vue il vient se placer à côté du bichlorure de titane et du chromate neutre de potasse. Ce pouvoir rotatoire négatif est d'ailleurs très faible (Verdet).

Sous-nitrate d'uranyle $[3(U^2O^2)O,AzO^5]$. — Les cristaux de nitrate fondent en perdant de l'eau et des vapeurs acides; en s'arrêtant lorsque la masse commence à prendre une légère coloration verte, il reste un résidu sec, orangé, qui lavé avec soin pour le dépouiller de tout ce qu'il renferme de soluble, puis séché, présente la composition $AzO^5,3(U^2O^2)O$.

§ 31. — PHOSPHATES D'URANYLE

Phosphates tribasiques. — 1° *Phosphate.* $PhO^5,2[(U^2O^2)O],HO,3HO$. — Quand on fait digérer du sesquioxyde d'uranium hydraté avec une solution d'acide phosphorique, le précipité change d'aspect; traité par l'eau bouillante, une partie se dissout (2°) et la portion qui reste insoluble présente la composition $PhO^5,2[(U^2O^2)O],HO,3HO$. Ce dernier sel perd 3 équivalents d'eau entre 120 et 170 degrés.

On l'obtient encore quand, à une solution d'acétate ou de nitrate d'uranyle, on ajoute de l'acide phosphorique ou un phosphate alcalin. Il se dépose alors une poudre jaune cristalline renfermant $PhO^5,2[(U^2O^2)O],HO,8HO$; chauffé à 100 degrés, il perd 5 équivalents d'eau.

Un mélange d'azotate d'uranyle en excès et de phosphate acide de chaux donne des croûtes cristallines jaune foncé qui, lorqu'elles se sont déposées entre 50 et 60 degrés, contiennent : $PhO^5,2[(U^2O^2)O],HO,8HO$ (Debray).

2° *Phosphate* $PhO^5,(U^2O^2)O,2HO,3HO$. — Il se produit sous la forme d'un

dépôt cristallin jaune-citron quand on évapore doucement la liqueur jaune que l'on obtient, en traitant par l'eau bouillante le produit de l'action du sesquioxyde d'uranium sur l'acide phosphorique (1°).

Pyrophosphates. — 1° *Pyrophosphate* $PhO^5,(U^2O^2)O,HO,4HO$. — Quand on verse une solution de pyrophosphate de soude dans une de nitrate d'uranyle, on obtient un précipité volumineux qui se prend en une masse cristalline, surtout quand on opère dans des liqueurs chaudes, et qui est entièrement soluble dans le phosphate de soude en excès. Sa formule est $PhO^5,(U^2O^2)O,HO,4HO$.

Ce phosphate est en petits cristaux grenus, microscopiques, d'un beau jaune, qui s'effleurissent et deviennent jaune pâle quand on les expose à l'air. Il est insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'acide nitrique en donnant une liqueur jaune, de laquelle les alcalis le précipitent inaltéré (Girard).

2° *Pyrophosphate* $PhO^5,2[(U^2O^2)O]$. — On l'obtient en chauffant à 120 degrés le sel qui précède.

Le métaphosphate de soude versé dans de l'acétate d'uranyle, donne un précipité qui, séparé immédiatement de la liqueur mère, contient $3(PhO^5),4[U^2O^2)O]$ avec 10 équivalents d'eau si on l'a séché à 25 ou 30 degrés, et 7 seulement s'il a été porté à 110 degrés. Ce précipité, abandonné quelque temps dans la liqueur au milieu de laquelle il a pris naissance, se transforme en pyrophosphate $PhO^5,2[(U^2O^2)O]$.

On obtient immédiatement ce dernier quand on verse du métaphosphate de soude dans une dissolution chaude d'acétate d'uranyle.

Phosphate acide $[(U^2O^2)O,3PhO^5]$ — Le sesquioxyde d'uranium, ainsi que le phosphate qui se précipite quand on verse du phosphate de soude dans un sel d'uranyle, est rapidement dissous par l'acide métaphosphorique en fusion. MM. Hautefeuille et Margottet ont obtenu ainsi de beaux cristaux vert-émeraude, sous la forme de tables rectangulaires dérivant d'un prisme rhomboïdal droit. Leur examen dans la lumière polarisée montre que tous les cristaux un peu épais sont constitués par des groupements d'éléments maclés, formant des bandes rectilignes obliques par rapport au contour rectangulaire du cristal.

Phosphate double d'uranyle et d'alumine. — Quand on prépare le métaphosphate d'alumine en présence de quantités variables de phosphate d'uranyle, l'alumine et le sesquioxyde d'uranium se remplacent en toutes proportions. On obtient ainsi des phosphates doubles dont la forme dominante est un prisme portant des facettes hémiédriques conduisant à un tétraèdre. Si l'alumine est en très grand excès, les cristaux agissent sur la lumière polarisée, bien que la forme dominante soit le tétraèdre (et que le phosphate d'alumine n'agisse pas). Si, au contraire, c'est le sesquioxyde d'uranium qui est en majeure proportion, les facettes hémiédriques disparaissent, et les cristaux présentent alors les macles que l'on observe souvent sur les substances dont la forme cristalline dérive d'un prisme rhomboïdal droit dont l'angle est voisin de 90 degrés (Hautefeuille et Margottet).

Phosphate double d'uranyle et d'argent. — Le phosphate d'uranyle se dissout avec facilité dans un mélange fondu d'acide métaphosphorique et de phosphate tribasique d'argent; il se forme alors des combinaisons très bien cristallisées des deux phosphates (Hautefeuille et Margottet).

Phosphate double d'uranyle et de cuivre [$PhO^5,2[(U^2O^2)O],CuO,8HO$]. — Quand on mélange une solution de nitrate d'uranyle avec une de phosphate de cuivre obtenue en faisant digérer du carbonate de cuivre précipité avec de l'acide phosphorique, on observe au bout de quelque temps, surtout si l'on maintient la température du mélange entre 50 et 60 degrés, un dépôt de paillettes cristallines vert pâle, qui contiennent $PhO^5,2[(U^2O^2)O],CuO,8HO$ comme la chalcolite naturelle. Ce phosphate présente une assez grande stabilité vis-à-vis les solutions de nitrate d'uranyle, car, en présence d'un excès de ce sel, le cuivre n'est pas éliminé comme cela arrive à la chaux (voy. plus bas). Chauffé dans de l'eau en tube scellé jusqu'à 250 degrés, ce phosphate ne s'altère pas, mais il perd un peu de son eau. Porté à 200 degrés, dans les mêmes conditions, il ne perd ni acide phosphorique ni phosphate acide, mais il ne retient plus que 14,5 pour 100 d'eau au lieu de 16,5 qu'il renfermait d'abord. Calciné avec du carbonate de soude, il donne de l'uranate de cuivre (Debray).

Chalcolite. — Le phosphate double d'uranyle et de cuivre se trouve dans la nature, cristallisé en tables vertes micacées ou en lames quadratiques d'un verté-meraude, parfois jaune. C'est une matière transparente ou translucide, présentant un éclat nacré sur la base, vitreux sur les autres faces; les cristaux dérivent d'un prisme droit à base carrée, pour lequel $p : b^{1/2} = 124°,27$, avec un clivage très facile, parallèlement aux faces p. Il se dissout dans l'acide azotique, et quand on le chauffe, il perd de l'eau et fond en une masse noirâtre en colorant la flamme en vert. Sa densité varie de 3,4 à 3,62; c'est une substance tendre et fragile, qui se laisse facilement réduire en poussière vert pâle. Sa dureté est comprise entre 2 et 2,5.

La chalcolite se trouve dans les filons métallifères qui traversent les roches granitiques et micacées; elle repose en général sur une gangue quartzeuse. On en rencontre à Johann-Georgenstadt (Saxe), à Zinnwald (Bohême), à Gunnislake (Cornouailles); on lui donne aussi les noms de *torbérite, torbernite, uranphyllite*.

Phosphates doubles d'uranyle et de chaux. — 1° *Uranite.* ($PhO^5CaO,2[(U^2O^2)O],8HO$). — L'uranite ou *autunite* est une substance naturelle que l'on rencontre dans le granit ou la pegmatite, et dont on a trouvé Autun des quantités assez considérables. Les cristaux, généralement feuilletés, ont l'apparence quadratique, mais en réalité ils dérivent d'un prisme rhomboïdal droit de 90°43′; ils sont verdâtres et présentent un éclat nacré sur les faces de clivage qui sont parallèles à la base p. Ces cristaux, biréfringents deux axes, présentent pour le rouge un indice de réfraction moyen égal à 1,572; leur densité varie de 4,10 à 4,47, leur dureté de 1 à 2, aussi peut-on facilement les réduire en une poussière jaune; ils se dissolvent dans l'acide nitrique, et

sous l'influence de la chaleur ils perdent de l'eau, puis fondent en une masse noire.

2° *Phosphate* $PhO^5(U^2O^2)O,CaO+nHO$. — Quand on mélange des solutions concentrées de phosphate acide de chaux et de nitrate d'uranyle, on voit se former au bout de quelques instants un abondant dépôt de croûtes cristallines jaune-citron; c'est un phosphate double de chaux et d'uranyle qui contient des proportions d'eau de cristallisation variables avec la température à laquelle on opère. Si on maintient le phosphate de chaux en excès et la température entre 50 et 60 degrés, le sel retient 5 équivalents d'eau, et 4 seulement quand les solutions sont bouillantes. Enfermé dans un tube scellé porté à 250 degrés, le mélange dépose un sel qui ne renferme que 3HO.

Nous avons vu que, si le nitrate d'uranyle est en excès, on n'obtient plus un phosphate double, mais le composé $PhO^5,2[(U^2O^2)O],HO,8HO$ (Debray).

Phosphate double d'uranyle et d'ammoniaque ($PhO^5,2[(U^2O^2)O],AzH^4O,8HO$). — C'est un précipité jaune verdâtre insoluble dans l'acide acétique, qui se produit quand on verse un phosphate alcalin dans un mélange d'acétate d'uranyle et de chlorhydrate d'ammoniaque. La chaleur le décompose en laissant du pyrophosphate d'uranyle $PhO^5,2[(U^2O^2)O]$ (Belohoubek).

Nitrophosphate d'uranyle. — Les phosphates d'uranyle se dissolvent dans l'acide azotique, et la solution dépose peu à peu un précipité cristallin jaune formé de prismes microscopiques dont la composition est :

$$AzO^5(U^2O^2)O,PhO^5(U^2O^2)O,8HO.$$

Ce sel se dissout dans l'eau chaude en se décomposant, et laisse déposer du phosphate $PhO^5(U^2O^2)O,3HO$; il se dissout aussi dans les acides chlorhydrique, sulfurique, acétique. La chaleur le décompose facilement en lui enlevant de l'acide azotique (Heintz).

§ 32. — ARSÉNIATES D'URANYLE

Arséniate acide $[AsO^5(U^2O^2)O,5HO]$. — Il se précipite sous la forme d'une poudre jaune clair insoluble dans l'eau quand on verse de l'arséniate de soude dans une solution d'azotate d'uranyle.

Arséniate tribasique $[AsO^5,3[(U^2O^2)O],12HO]$. — Cet arséniate a été rencontré dans la mine du Cerf-Blanc, à Schneeberg; il constitue la *trœgérite*. Il se présente en cristaux jaunes qui perdent de l'eau par la calcination, et deviennent momentanément d'un brun doré sans perdre leur forme ; ils reprennent la couleur jaune par le refroidissement. Après avoir été chauffé, le minéral se réduit en petites lamelles micacées, quand on l'arrose avec de l'eau (Winckler).

Arséniate double d'uranyle et de cuivre. — Quand on ajoute du nitrate d'uranyle à une solution d'oxyde de cuivre dans l'acide arsénique, il se produit d'abord un trouble, puis il se dépose des lamelles cristallines vertes, et quand on opère à chaud, une poudre cristalline verte, dont la composition répond à la formule $CaO,2[(U^2O^2)O],AsO^5,8HO$.

Zeunérite. — L'arséniate qui vient d'être décrit a été rencontré à Weisser-Hirsch, près Schneeberg (Saxe) sur du quartz ou de l'ocre jaune. Il est en petits cristaux quadratiques d'un vert d'herbe, isomorphes avec ceux de torbernite, et ne contient pas traces d'acide phosphorique.

Arséniate double de chaux et d'uranyle. — Il se dépose sous la forme de lamelles jaunes quand on mélange du nitrate d'uranyle avec une solution de chaux dans l'acide arsénique. Ces cristaux renferment $AsO^5CaO,2[(U^2O^2)O],8HO$, comme les cristaux naturels d'uranospinite.

Uranospinite. — Minéral vert-serin, appartenant au système du prisme rhomboïdal droit. Les cristaux qui ont été trouvés dans la mine du Weisser-Hirsch, près Schneeberg (Saxe), sont des lames ou des écailles cristallines à section rectangulaire, présentant un clivage très net parallèle aux grandes faces des lamelles. Leur densité est 3,45; leur dureté varie de 2 à 3.

Arséniate double de bismuth et d'uranyle. — Minéral trouvé, comme les précédents, dans la mine de Weisser-Hirsch, à Neustadtel, près de Schneeberg. Il se présente sous la forme de petites lames, jaune de cire ou jaune rouge, d'un éclat gras assez vif et dérivant d'un prisme orthorhombique. Leur densité est 5,8 et leur composition correspond à la formule $AsO^5,3[(U^2O^2)O],5Bi^2O^3,10HO$.

L'acide azotique dissout ce composé en laissant un résidu d'arséniate de bismuth; quand on le chauffe, il brunit sans que la forme des cristaux se modifie, et il reste jaune orangé foncé après refroidissement.

§ 33. — CHLORATE D'URANYLE

On l'obtient en décomposant le sulfate d'uranyle par le chlorate de baryte, ces deux sels étant pris à équivalents égaux. La liqueur évaporée dans le vide devient sirupeuse et laisse déposer des cristaux jaunes, déliquescents, de chlorate d'uranyle $ClO^5(U^2O^2)O,nHO$ contenant des proportions variables d'eau de cristallisation. Une faible élévation de température les décompose, et il reste de l'oxyde vert comme résidu.

§ 34. — IODATE D'URANYLE

On le prépare en mélangeant deux dissolutions bouillantes, l'une de nitrate d'uranyle, l'autre d'iodate de soude, en présence d'une grande quantité d'acide

azotique. Le mélange, maintenu à 60 degrés environ, dépose bientôt des cristaux jaunes, transparents, brillants, formés de prismes rhomboïdaux terminés par des pyramides à quatre faces, et qui se rassemblent en groupes dont les éléments rayonnent autour d'un centre commun. Si les liqueurs sont très concentrées, le refroidissement jusqu'à 60 ou 70 degrés détermine la formation d'un précipité ; mais il se transforme peu à peu, et tout entier, en cristaux dont la composition est $IO^5(U^2O^2)O$.

On obtient le même composé quand on traite par l'acide iodique ou par un iodate alcalin une solution neutre et froide de nitrate d'uranyle ; le précipité jaune clair très léger qui se forme dans ces circonstances se transforme au bout de quelque temps en très petites aiguilles qui, s'accolant entre elles et se groupant autour d'un centre, forment de petits mamelons presque sphériques et à structure radiée.

L'iodate d'uranyle est inaltérable à l'air. Quand il a été précipité à froid, il se dissout aisément dans les acides nitrique et phosphorique, qui le déposent par évaporation lente, mais en très petits cristaux. S'il a été porté à la température de 100 degrés, il est insoluble dans les acides. A froid l'acide chlorhydrique est sans action sur lui, mais dès 40 degrés l'attaque de l'iodate commence et du chlore se dégage. L'iodate d'uranyle est décomposé par la chaleur au-dessus de 250 degrés en iode, oxygène et oxyde d'uranium.

§ 35. — BORATE D'URANYLE

Il se précipite sous la forme d'une poudre cristalline jaune pâle, quand on ajoute du borax à une solution d'acétate d'uranyle.

§ 36. — CARBONATES D'URANYLE

Carbonate d'uranyle. — Nous avons vu (§ 24) que l'hydrate de sesquioxyde d'uranium n'absorbe pas l'acide carbonique, et d'autre part, quand on précipite un sel d'uranyle par un carbonate alcalin, on observe un dégagement d'acide carbonique et la formation d'un précipité jaune-serin : ce dernier, lavé à l'eau froide, puis séché à l'air à la température ordinaire, n'a pas une composition constante ; il paraît n'être que de l'hydrate de sesquioxyde retenant une certaine quantité de carbonate alcalin. Le carbonate d'uranyle, s'il existe, ne se forme donc pas dans ces circonstances, mais il donne très facilement naissance à des sels doubles bien cristallisés.

Carbonate double d'uranyle et de potasse $[CO^2(U^2O^2)O,2(CO^2KO)]$. — L'uranate de potasse précipité se dissout complètement dans le bicarbonate de potasse ; en évaporant doucement la liqueur on obtient des croûtes cristallines jaune-serin de carbonate double, qu'on peut purifier par une cristallisation nouvelle.

Ce sel est soluble dans l'eau, dont 100 parties en dissolvent 7,4 à 15 degrés,

et bien plus quand elle est chaude. L'eau bouillante le décompose faiblement et il suffit pour empêcher cette décomposition d'ajouter à la liqueur une petite quantité de carbonate de potasse. La solution de ce sel étendue de beaucoup d'eau se trouble et donne un dépôt floconneux jaune orangé d'uranate de potasse ; mais, conformément aux lois de la dissociation par l'eau, cette réaction cesse d'avoir lieu, si on a préalablement ajouté à l'eau la faible quantité de carbonate de potasse qui correspond à la dissociation du sel double par ce liquide à la température ordinaire.

Le carbonate d'uranyle et de potasse est insoluble dans l'alcool; les acides employés en petite quantité le détruisent et donnent un précipité d'uranate de potasse. La potasse le décompose complètement, même en présence d'un grand excès de carbonate alcalin, et le transforme en uranate de potasse.

Chauffé à 300 degrés, il abandonne de l'acide carbonique et laisse un résidu jaune orangé d'uranate de potasse, $2(U^2O^3)KO$.

Carbonate double d'uranyle et de soude, $[CO^2(U^2O^2)O,2(CO^2NaO)]$. — Il se prépare comme le précédent, et par l'évaporation de la liqueur il se dépose en croûtes cristallines, ou bien sous la forme d'une poudre cristalline jaune, dense et grenue. Il est décomposé, comme du reste le sel correspondant de potasse, par des solutions de sulfate ou de chlorhydrate d'ammoniaque, qui le transforment en carbonate double ammoniacal.

Carbonate double d'uranyle et d'ammoniaque. $[CO^2(U^2O^2)O,2(CO^2,AzH^4O)]$. — L'uranate d'ammoniaque qui se précipite quand on verse de l'ammoniaque dans une solution d'uranyle se dissout facilement dans le carbonate d'ammoniaque, surtout quand on chauffe légèrement vers 60 ou 70 degrés. On maintient l'uranate en excès, et, quand il cesse de se dissoudre, on filtre la liqueur chaude; par refroidissement, elle dépose des petits cristaux de carbonate double qui adhèrent fortement aux parois du vase. Ce composé se conserve sans altération dans des vases fermés ou dans une atmosphère contenant une petite quantité de carbonate d'ammoniaque; mais à l'air libre il se décompose, quoique très lentement, en prenant une couleur jaune orangé. Sa décomposition devient de plus en plus sensible à mesure que la température s'élève, et vers 200 degrés le sel perd très rapidement de l'eau et du carbonate d'ammoniaque en prenant une couleur orangée. Si l'on chauffe longtemps à 300 degrés, on obtient finalement du sesquioxyde d'uranium (§ 24), mais il retient toujours un peu de carbonate ammoniacal.

Par une élévation brusque de température, ce carbonate double se change en protoxyde d'uranium noir qui prend feu quand on l'expose au contact de l'air, même après le refroidissement du creuset dans lequel on opère.

Le sel double est peu soluble dans l'eau, 100 parties en retiennent 5 à 15 degrés; il se dissout mieux dans l'eau chargée de carbonate d'ammoniaque. Quand on fait bouillir cette dissolution, elle se trouble, du carbonate d'ammoniaque se dégage et il se dépose de l'hydrate de sesquioxyde d'uranium parfaitement exempt d'acide carbonique, mais retenant environ 2 centièmes d'ammoniaque (Ebelmen).

Les cristaux de ce carbonate doublé sont très petits ; leur densité est 2,773, ils appartiennent au système du prisme rhomboïdal oblique (fig. 4) et pré-

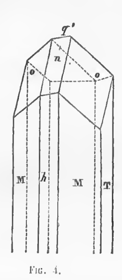


Fig. 4.

sentent les inclinaisons suivantes déterminées par M de la Provostaye.

	ANGLES Mesurés.	ANGLES Calculés.
M : *h*......	= 137°30′	»
M : T.......	= 132°30′	»
h : T... ...	= 90°	»
T : *o*....	= 138°45′ à 138°,30′	138°44′
T : *q*′. ...	= 90°	»
T : *n*.......	= 90°	»
o : *q*′.......	= 94°	»
M′ : *q*	= 116°20′	»
M : *o*.......	= 150° environ	»
h′ : *q*′.....	= 127°	»
n : *q*′......	= 96°	»

(Les lettres accentuées indiquent les faces situées par derrière.)

Les pans M sont brisés, ce qu'on reconnait à l'existence de plusieurs images ; c'est ainsi que pour M′ : *q*′ on a trouvé des angles variant de 115°15′ à 116°30′ ; pour *o*′ : *q*′ des angles variant de 92°50′ à 94 degrés. De ces mesures et de quelques autres on déduit :

VALEUR DES AXES

1° $a : b : c = 0{,}9017 : 1 : 1{,}0777$
2° $a : b : c = 0{,}8968 : 1 : 1{,}0652$

ANGLES DES AXES a ET b

1° $\gamma = 80°56'$
2° $\gamma = 79°4'$

les véritables valeurs sont comprises entre les limites assignées par ces deux systèmes.

D'après Keferstein, le rapport des axes est :

$$a : b : c = 0{,}8762 : 1 : 10380,$$

et l'angle du prisme

$$\gamma = 80°41'.$$

Carbonates doubles d'uranyle et de chaux. — 1° *Voglite.* — Enduit cristallin tendre et friable trouvé sur la pechblende du filon Elias à Joachimsthal. Les cristaux présentent un éclat nacré, vert d'herbe ; ils sont tendres et friables, ce sont de petites écailles rhombiques sous les angles de 100 et de 80 degrés striées parallèlement à leurs côtés et groupées en petits amas. Elles se dissolvent avec effervescence dans l'acide chlorhydrique, et, quand on les chauffe, elles noircissent en perdant de l'eau. L'analyse de ce minéral a conduit à lui attribuer la formule :

$$2\,CO^2UO, 2\,CO^2CaO, CO^2CuO, 6\,HO.$$

2° *Liebigite* [$CO^2(U^2O^2)O, CO^2CaO, 20\,HO$]. — Concrétions mamelonnées et enduits minces d'un beau vert-pomme, trouvés avec la medjidite sur la pechblende près d'Andrinople et à Joachimsthal. Cette matière est transparente, présentant un éclat vitreux dans les cassures ; sa dureté est comprise entre 2 et 2,5.

Ce minéral se dissout avec effervescence dans les acides étendus ; quand on le chauffe, il commence par perdre de l'eau et devient gris jaunâtre, puis au rouge il blanchit sans fondre, et devient jaune orangé après le refroidissement.

§ 37. — SILICATES D'URANYLE

On ne connaît pas de silicate simple d'uranyle, mais l'oxyde d'uranium entre dans la constitution de plusieurs matières silicatées.

Silicates multiples. — *Uranophane.* — C'est un silicate hydraté d'uranium avec de l'alumine et de la chaux. On l'a trouvé dans le granit près de Kupferberg, en Silésie. Les cristaux, qui dérivent d'un prisme rhomboïdal droit d'environ 146 degrés, sont microscopiques ; ils offrent l'apparence d'aiguilles à six pans transparentes ou translucides douées d'un éclat vitreux ; les cristaux isolés sont jaune de miel et les masses formées par leur agrégation sont jaune-serin verdâtre, çà et là tacheté de vert foncé. Leur dureté est 3 environ, leur densité varie de 2,6

à 2,7. Sous l'action de la chaleur ils perdent de l'eau en devenant d'un brun rouge, puis il fondent difficilement en un verre noir; les acides chlorhydrique et sulfurique étendus les dissolvent.

Les aiguilles sont souvent réunies en masses amorphes dont la structure cristalline n'est reconnaissable qu'au microscope ; quelquefois ces masses sont creusées de cavités dans lesquelles se trouvent des aiguilles isolées. La composition de ces cristaux est la suivante :

Silice	15,81
Oxyde d'uranium	40,33
Alumine	5,65
Chaux	4,69
Magnésie	1,35
Potasse	1,71
Eau	13,99
Matières étrangères	7,25

Les substances étrangères qu'il n'a pas été possible de séparer de l'échantillon soumis à l'analyse consistaient en *pyrite, galène, chalcolithe, tétradymite, bismuthine, stibine* et *soufre*.

On donne le nom d'*uranolite* à une substance très analogue à l'uranophane.

Uranothorite. — Silicate de thorium et d'uranium cristallisé en pseudomorphose de la zircone, et que Nordenskiöld a trouvé en 1876 dans des minéraux rares venant des environs d'Arendal; depuis il a été rencontré à Hitterö (Norwège), puis à Champlain (New-York U. S.). C'est une variété de la thorite de Brevig riche en uranium; elle renferme environ 50 centièmes de thorine et 10 d'oxyde d'uranium.

Silicate double d'uranyle et de chaux. — Le *verre d'urane* ou *verre canari* est un verre dichroïque jaune, à reflets verdâtres, qu'on obtient en faisant entrer dans sa composition une certaine quantité de sesquioxyde d'uranium ; il faut éviter l'emploi du cristal dans la préparation de ces matières, et ce sont les verres à base de chaux qui fournissent les meilleurs résultats.

La teinte vert-émeraude s'obtient avec un mélange d'oxydes de nickel et d'uranium.

§ 38. — CHROMATE D'URANYLE

On l'obtient en dissolvant le sesquioxyde d'uranium dans l'acide chromique; la dissolution jaune, lentement évaporée, donne des cristaux rouge de feu qui fondent sans se décomposer quand on les calcine doucement, et qui laissent, en se redissolvant dans l'eau, une petite quantité d'un mélange de sesquioxyde de chrome et de protoxyde d'uranium.

§ 39. — TUNGSTATE D'URANYLE

Précipité jaune pâle, insoluble dans l'eau, soluble dans les acides énergiques et dans l'ammoniaque.

§ 40. — ACÉTATES D'URANYLE

Acétate neutre. — On le prépare en calcinant des cristaux d'azotate d'uranyle jusqu'à commencement de réduction ; la masse jaune rougeâtre que l'on obtient ainsi est traitée à chaud par de l'acide acétique, elle abandonne par refroidissement de très beaux cristaux d'acétate qui sont bien moins solubles que ceux de nitrate, de sorte que la portion de ce dernier sel qui peut ne pas être décomposée reste dans les eaux mères.

On peut aussi dissoudre l'hydrate de sesquioxyde d'uranium dans l'acide acétique ; la liqueur jaune ainsi obtenue donne à peine des indices de cristallisation quand on l'évapore ; mais en ajoutant de l'acide acétique en excès, la cristallisation s'effectue sans difficulté et, suivant la température à laquelle on opère, les cristaux retiennent des proportions d'eau variables :

1° $C^4H^3O^3(U^2O^2)O,2HO$. — Il se dépose en très beaux cristaux dans une solution très acide. Ce sont des prismes rhomboïdaux obliques, jaunes et transparents, mais dont la forme est peu distincte quand ils se produisent dans une liqueur faiblement acide. Ils deviennent bientôt opaques ; l'eau bouillante les décompose en donnant un dépôt d'hydrate de peroxyde, mais le sel se reforme par refroidissement et cristallise de nouveau, quand on évapore la liqueur.

2° $C^4H^3O^3(U^2O^2)O,3HO$. — Cet hydrate se produit à une température inférieure à 10 degrés dans une solution peu concentrée d'acétate ; les cristaux ont alors la forme d'un octaèdre à base carrée, dont le sommet tronqué est remplacé par une face bien prononcée. A 100 degrés il perd un équivalent d'eau ; les deux autres ne disparaissent qu'à 275 degrés en laissant un sel anhydre de couleur rougeâtre.

Acétates doubles d'uranyle et d'un autre métal. — L'acétate d'uranyle s'unit avec une facilité extrême avec d'autres acétates pour donner des sels doubles très bien cristallisés ; on peut les préparer de plusieurs manières :

1° En ajoutant des carbonates solubles à la solution d'acétate d'uranyle jusqu'à ce qu'il commence à se former un précipité d'uranate de la base dont on fait usage ; on redissout la faible quantité de substance ainsi précipitée par quelques gouttes d'acide acétique, et la liqueur limpide donne à mesure qu'elle se refroidit des cristaux qui, la plupart du temps, sont facilement détermi-

nables ; un léger excès d'acétate d'uranyle ou d'acide acétique est favorable à la cristallisation.

2° On mélange en proportions convenables les acétates simples que l'on veut combiner entre eux, et on fait cristalliser à plusieurs reprises dans une liqueur rendue acide par l'acide acétique. On peut encore faire bouillir un carbonate avec de l'azotate d'uranyle, de manière à précipiter tout l'uranium à l'état d'uranate défini ; en dissolvant ce précipité dans l'acide acétique, on est sûr d'avoir les proportions voulues pour la formation du sel double cherché.

Ces sels sont en général bien cristallisés, jaunes et solubles dans l'eau ; la plupart d'entre eux cristallisent par le refroidissement de solutions concentrées ; il en est cependant qui ne se déposent que par évaporation de la liqueur au-dessus d'acide sulfurique. Ils rentrent presque tous dans la formule générale :

$$2[(U^2O^2)OC^4H^3O^3],MOC^4H^3O^3,nHO,$$

quelques-uns dans la formule :

$$(U^2O^2)OC^4H^3O^3,MOC^4H^3O^3,nHO.$$

Les sels suivants ont été obtenus :

$2[(U^2O^2)O,C^4H^3O^3],KO,C^4H^3O^3,2HO.$
$2[(U^2O^2)O,C^4H^3O^3],AzH^4O,C^4H^3O^3,6HO.$
$2[(U^2O^2)O,C^4H^3O^3],LiO,C^4H^3O^3,6HO.$
$2[(U^2O^2)O,C^4H^3O^3],CaO,C^4H^3O^3,8HO.$
$2[(U^2O^2)O,C^4H^3O^3],BaO,C^4H^3O^3,2HO.$
$2[(U^2O^2)O,C^4H^3O^3],SrO,C^4H^3O^3,6HO.$
$2[(U^2O^2)O,C^4H^3O^3],MgO,C^4H^3O^3,12HO.$
$2[(U^2O^2)O,C^4H^3O^3],ZnO,C^4H^3O^3,7HO.$
$2[(U^2O^2)O,C^4H^3O^3],MnO,C^4H^3O^3,12HO.$
$2[(U^2O^2)O,C^4H^3O^3],NiO,C^4H^3O^3,7HO.$
$2[(U^2O^2)O,C^4H^3O^3],CoO,C^4H^3O^3,7HO.$
$2[(U^2O^2)O,C^4H^3O^3],AgO,C^4H^3O^3,2HO.$
$2[(U^2O^2)O,C^4H^3O^3],RbO,C^4H^3O^3,nHO.$
$2[(U^2O^2)O,C^4H^3O^3],TlO,C^4H^3O^3,nHO.$
$2[(U^2O^2)O,C^4H^3O^3],NaO,C^4H^3O^3.$
$2[(U^2O^2)O,C^4H^3O^3],CuO,C^4H^3O^3,8HO.$
$(U^2O^2)O,C^4H^3O^3,PbO,C^4H^3O^3,6HO.$
$(U^2O^2)O,C^4H^3O^3,CdO,C^4H^3O^3,5HO.$

Acétate double d'uranyle et de soude ($2[(U^2O^2)O,C^4H^3O^3],NaO,C^4H^3O^3$). — Ce sel cristallise anhydre, et en tétraèdres dont les angles sont tronqués (fig. 5) et offrent les faces du dodécaèdre rhomboïdal. Il se décompose quand on le calcine et laisse un résidu jaune d'uranate de soude bien pur. Il est remarquable en ce qu'il possède la propriété de faire tourner le plan de polarisation ; la déviation observée pour la teinte sensible avec une épaisseur de $2^{mm},256$ est égale à 4 degrés.

Acétate double d'uranyle et de potasse, $(2[(U^2O^2)O,C^4H^3O^3],KO,C^4H^3O^3)$. — Il est isomorphe avec le sel double d'argent, et cristallise sous la forme d'un prisme rectangulaire avec les faces de l'octaèdre à base carrée ; les angles sont :

$$P : P'' \text{ au delà de l'axe} = 57°37'$$
$$P : M = 151°10',5.$$

Cet acétate se dissout facilement dans l'eau froide, mais à l'ébullition la solution se décompose avec dépôt d'uranate de potasse qui disparaît par refroidissement. L'uranate se dépose aussi quand, dans la préparation du sel double, la

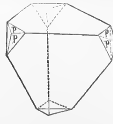


FIG. 5.

liqueur n'est pas suffisammen chargée o acide acétique, ce qui est conforme aux lois de la dissociation par l'eau. Les cristaux jaunes et transparents deviennent opaques au bout de quelque temps ; l'eau se dégage totalement à 275 degrés en laissant un résidu rougeâtre, qui par la calcination se transforme en uranate de potasse.

Acétate double d'uranyle et d'ammoniaque $(2[(U^2O^2)OC^4H^2O^3],AzH^4O,C^4H^3O^3,6HO)$. — La solution de ce sel évaporée jusqu'à consistance de sirop fournit des aiguilles très solubles dans l'eau et l'alcool, jaunes, minces et soyeuses. On doit opérer en présence d'un excès d'acétate d'ammoniaque, sans quoi il faut ajouter de temps en temps de l'ammoniaque pendant l'évaporation.

Acétate double d'uranyle et de lithine $(2[(U^2O^2)O(C^4H^3O^3])LiO,C^4H^3O^3,6HO)$. — Il se produit comme le précédent, mais les cristaux sont très solubles et déliquescents ; ils ne se déposent que lorsqu'on évapore la solution dans le vide au-dessus d'acide sulfurique concentré.

Acétate double d'uranyle et de thallium $(2[(U^2O^2)O,C^4H^3O^3]TlO,C^4H^3O^3,HOn)$. — C'est un très beau sel qui cristallise sans difficulté par le refroidissement d'une solution chaude des deux acétates. Les cristaux sont très semblables à ceux de l'acétate double de soude ; comme eux ce sont des tétraèdres dont les angles sont tronqués par les faces du dodécaèdre rhomboïdal.

Acétate double d'uranyle et de baryte $(2[(U^2O^2)O,C^4H^3O^3]BaO,C^4H^3O^3,6HO)$. — On l'obtient sous la forme de paillettes jaunes très solubles et soyeuses don

la forme cristalline est mal définie ; il perd son eau à 275 degrés en devenant jaune rougeâtre; plus fortement calciné, il laisse un résidu d'uranate de baryte.

Acétate double d'uranyle et de chaux ($2[(U^2O^2)O,C^4H^3O^3],CaO,C^4H^3O^3,8HO$). — Il se produit dans les mêmes circonstances que le précédent; il ne perd pas son eau à 180 degrés, mais sa couleur passe du jaune clair au jaune foncé.

Acétate double d'uranyle et de magnésie ($2[(U^2O^2)O,C^4H^3O^3],MgO,C^4H^3O^3,8HO$). — Il se dépose en grands cristaux par le refroidissement d'une solution chaude, mais il cristallise encore mieux par évaporation lente. Les cristaux ont la forme de prismes rectangulaires dont le sommet est un octaèdre à base

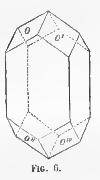


Fig. 6.

rhombe (fig. 6), et ils ressemblent beaucoup aux cristaux de nitrate d'uranyle, mais les faces sont très peu réfléchissantes. Ce sel laisse par la calcination de l'uranate de magnésie.

Acétate double d'uranyle et de zinc ($2[(U^2O^2)O,C^4H^3O^3],ZnO,C^4H^3O^3,3HO$). — Ce sel cristallise assez nettement et perd son eau à 250 degrés en passant du jaune clair au jaune sale. Il se décompose par la chaleur en laissant un mélange d'uranate de zinc et d'oxyde vert d'uranium.

Acétate double d'uranyle et de cobalt ($2[(U^2O^2)O,C^4H^3O^3],CoO,C^4H^3O^3,7HO$). — Il se dépose en petits cristaux jaune brun appartenant au système du prisme droit rhomboïdal. On trouve pour la valeur des axes :

$$a : b : c = 0,8756 : 1 : 0,9484.$$

Il devient violet à 130 degrés et perd presque toute son eau sans se décomposer; il est isomorphe avec les acétates doubles correspondants de zinc et de nickel.

Acétate double d'uranyle et de cuivre ($2[(U^2O^2)O,C^4H^3O^3],CuO,C^4H^3O^3,4HO$). — Il se dépose dans une solution formée par le mélange des deux acétates com-

posants, sous la forme de cristaux rhomboédriques transparents et brillants; les faces dominantes sont celles du rhomboèdre fondamental, et les faces du prisme sont très peu développées. On trouve :

$$a : c = 1 : 0,7725.$$

Acétate double d'uranyle et d'argent $(2[(U^2O^2)O,C^4H^3O^3],AgO,C^4H^3O^3,2HO)$. — Il se dépose en beaux prismes rectangulaires verdâtres, modifiés par les faces de l'octaèdre à base carrée (fig. 7); les angles sont:

P : P″ au delà de l'axe = 40°22′
P : M = 155°19′.

Les cristaux, d'abord transparents, deviennent bientôt opaques; ils se dissolvent facilement et sans décomposition dans l'eau froide, mais l'eau bouillante les détruit en donnant un dépôt rouge d'uranate d'argent qui se redissout par le refroidissement. Ce dépôt se forme également quand on prépare le sel

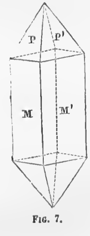


FIG. 7.

double par le mélange des deux acétates, si l'on n'a pas soin d'introduire un excès d'acide acétique dans la liqueur.

L'acétate double ne perd pas son eau à 100 degrés; on peut le chauffer au bain de sable jusqu'à 275 degrés ; alors il change de couleur, et de vert qu'il était devient brun ; plus fortement calciné, il laisse un résidu brun clair d'uranate d'argent, mélangé d'une petite quantité de matière charbonneuse.

Acétate double d'uranyle et de plomb $[(U^2O^2)O,C^4H^3O^3,PbOC^4H^3O^3,6HO]$. — Il se dépose en groupes d'aiguilles jaune très clair, d'un mélange de solutions des deux acétates avec excès d'acétate d'uranyle ou d'acide acétique, mais il faut que la liqueur soit très concentrée. Les cristaux perdent leur eau vers 275 degrés, et laissent, quand on les calcine, un résidu brun d'uranate de

plomb. Même en présence d'un grand excès d'acétate d'uranyle, on n'obtient pas de sel double contenant, comme les précédents, une proportion deux fois plus grande d'acétate uranique.

§ 41. — CHLORACÉTATES D'URANYLE

Monochloracétate double d'uranyle et de soude $(2[(U^2O^2)O,C^4H^2ClO^3],NaOC^4H^2ClO^3,2HO)$. — Il se produit sous la forme de grands prismes jaune de soufre, quand on dissout de l'uranate de soude dans de l'acide monochloracétique. La densité de ces cristaux est 2,748.

Bichloracétate double d'uranyle et de soude $(2[(U^2O^2)O,C^4HCl^2O^3],NaO,HCl^2O^3)$. — On l'obtient comme le précédent en dissolvant de l'uranate de oude dans de l'acide dichloracétique; il se dépose en petits cristaux jaunes et anhydres.

En opérant de même avec de l'acide *trichloracétique*, la solution évaporée devient sirupeuse, puis gommeuse et se dessèche sans cristalliser.

§ 42. — BROMACÉTATES D'URANYLE

Monobromacétate double d'uranyle et de soude $(2[(U^2O^2)O,C^4H^2BrO^3],NaO,C^4H^2BrO^3)$. — Il prend naissance quand on dissout de l'uranate de soude dans de l'acide monobromacétique; la dissolution concentrée dépose des aiguilles anhydres jaune pâle, réunies en petits groupesétoilés.

§ 43. — OXALATES D'URANYLE

Oxalate neutre $(C^4(U^2O^2)^2O^8, 6HO = C^4O^6, 2[(U^2O^2)O], 6HO)$. — L'oxalate neutre d'uranyle se produit facilement quand on verse une dissolution saturée d'acide oxalique dans une solution d'azotate d'uranyle; il se précipite immédiatement si les liqueurs sont froides; quand elles sont chaudes, la cristallisation a lieu peu à peu pendant le refroidissement (Péligot).

Lorsqu'à une solution concentrée de nitrate d'uranyle on en ajoute une autre également concentrée et chaude d'acide oxalique, on obtient tout d'abord un magma visqueux, mais au bout de peu de temps il se change en une poudre cristalline qui se rassemble au fond du vase. On lave ce dépôt à l'eau bouillante jusqu'à ce que l'eau de lavage ne colore plus qu'en rouge vineux, comme le font tous les sels d'uranyle, le papier de tournesol, mais l'eau entraîne une quantité notable d'oxalate d'uranyle.

En traitant le sel impur par l'eau bouillante et abandonnant la liqueur au refroidissement, le sel se dépose en croûtes cristallines; mais ce moyen de purification exige l'emploi de notables quantités d'eau à cause de la faible solubilité de l'oxalate; en effet, 100 parties d'eau en diisolvent 0,8 d'oxalate

à 14 degrés, et 3,4 à 100 degrés; il est un peu plus soluble dans les acides que dans l'eau pure; cependant l'acide oxalique concentré précipite tous les sels simples d'uranyle, même le sulfate. Il se dissout bien mieux dans les solutions d'oxalates alcalins, mais cela tient à ce qu'il se forme des sels doubles.

La densité des cristaux d'oxalate d'uranyle est 2,98.

Cet oxalate desséché à la température ordinaire est une poudre cristalline jaune de soufre; porté de 108 à 120 degrés, il perd 4 équivalents d'eau sans changer d'aspect; mais à la température ordinaire il reprend cette eau aux dépens de l'humidité atmosphérique. A 300 degrés, il brunit et se transforme presque instantanément en protoxyde d'uranium (§ 8) en dégageant un mélange de vapeur d'eau et d'acide carbonique.

La solution aqueuse d'oxalate est jaune; elle se décompose à la lumière solaire en dégageant de l'acide carbonique, et donnant un dépôt d'hydrate de protoxyde d'uranium.

Oxalates doubles d'uranyle et de potasse. — 1° *Oxalate* $C^4(U^2O^2)^2O^8 + C^4K^2O^8 + 6HO = C^4O^6 2(U^2O^2)O, C^4O^6 2KO, 6HO$. — Il se prépare en chauffant une dissolution concentrée d'oxalate de potasse avec un excès d'oxalate d'uranyle, filtrant la liqueur chaude, et la laissant lentement refroidir; il se dépose de beaux cristaux jaunes, volumineux, transparents et inaltérables à l'air. Leur forme dérive d'un prisme rhomboïdal oblique; les arêtes aiguës du prisme sont tronquées par les deux faces P; les deux arêtes obtuses de la base B du prisme sont remplacées par deux facettes H. Ebelmen a trouvé:

	Mesuré.	Calculé.
M : M (angle du prisme)..	= 131°2′	»
P : M................	= 114°20′	114°29′
B : M................	= 111°28′	»
B : H................	= 140°52′	»
H : M................	= 150°36	»

Le sel s'effleurit à 100 degrés et perd toute son eau de cristallisation; vers 300 degrés il se décompose, noircit et se transforme en un mélange de protoxyde d'uranium et de carbonate alcalin. En opérant au contact de l'air, il reste un mélange de carbonate et d'uranate de potasse.

2° *Oxalate* $2[C^4(U^2O^2)^2O^8], 3[C^4K^2O^8], 10HO = 2[C^4O^6 2(U^2O^2)O], 3[C^4O^6 2KO], 10HO$. — Cette combinaison a été obtenue par Ebelmen en dissolvant l'oxalate d'uranyle dans un excès d'oxalate de potasse, et laissant refroidir la liqueur. Ce sel double se sépare en presque totalité par refroidissement, il suffit de le purifier par une cristallisation nouvelle.

Il se présente sous la forme de cristaux accolés, semblables à ceux de gypse, très petits, inaltérables à l'air; ils sont très peu solubles dans l'eau froide et la solution faiblement colorée en jaune ne s'altère pas à la lumière solaire. Il perd son eau à 100 degrés et se décompose à température plus élevée.

Oxalate double d'uranyle et d'ammoniaque $[C^4(U^2O^2(^2O^8,C^4(AzH^4)^2O^8,6\,HO = C^4O^6\,2\,(U^2O^2)O,C^4O^6\,2\,(AzH^4O),6\,HO]$. — L'oxalate d'ammoniaque dissout à chaud une forte proportion d'oxalate d'uranyle, et la liqueur convenablement

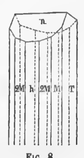


FIG. 8.

concentrée abandonne des cristaux jaunes, transparents, d'une remarquable netteté : ce sont des prismes droits rectangulaires (fig. 8) pour lesquels M. de la Provostaye a trouvé :

	ANGLES	
	Mesurés.	Calculés.
$n : n$	= 112°28′	»
h : 2M	= 139°55′	»
2M : M	= 160°45′	160°47′
n : 2M	= 115°15′	115°10′
n : M	= 106°30′	106°20′

VALEUR DES AXES

$a : b : c = 0{,}6686 : 1 : 0{,}5941$.

La chaleur le décompose avec perte d'eau, d'ammoniaque et d'acide caroonique.

§ 44. — SUCCINATES D'URANYLE

Quand on ajoute du nitrate d'uranyle à une solution d'un succinate neutre, on obtient un précipité jaune pâle très peu soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'acétate de soude et le succinate d'ammoniaque, mais qui se dissout dans l'acide acétique.

Succinate neutre $(C^8H^4(U^2O^2)^2O^8,2\,HO = C^8H^4O^6,\,2\,[(U^2O^2)O],\,2\,HO)$. — On le prépare en mélangeant 4 parties d'azotate d'uranyle et 3 d'acide succinique, on évapore à sec et on reprend le résidu par un peu d'eau. On peut aussi mélanger des solutions d'azotate d'uranyle et de succinate de soude, et laver avec un peu d'eau les cristaux jaunes qui se déposent. Ce sel est peu soluble dans l'eau

froide; l'eau bouillante le décompose en lui enlevant de l'acide succinique. Sous l'action de la chaleur il perd son eau entre 230 et 240 degrés.

Succinate double d'uranyle et de potasse [$C^8H^4(U^2O^2)^2O^8,C^8H^4K^2O^8,2\,HO$]. — L'uranate de potasse récemment précipité et bien lavé, se dissout à chaud dans une dissolution d'acide succinique, et l'évaporation de la liqueur dépose le sel double, qu'on peut encore obtenir en évaporant un mélange de nitrate d'uranyle avec un grand excès de succinate de potasse. Ce succinate double se présente sous la forme d'une poudre jaune clair, dense, qu'on purifie en la lavant avec de l'alcool chaud; il est presque insoluble dans l'eau froide et l'eau bouillante le décompose; il perd son eau de cristallisation vers 220 degrés

Succinate double d'uranyle et de soude [$C^8H^4(U^2O^2)^2O^8,C^8H^4Na^2O^8,2\,HO$]. — Il s'obtient comme le précédent auquel il ressemble sous tous les rapports.

§ 45. — PYROTARTRATE D'URANYLE

L'hydrate de sesquioxyde d'uranium se dissout facilement dans une solution aqueuse d'acide pyrotartrique, et donne une liqueur jaune, qui par l'évaporation dépose une poudre jaune qui contient:

$$C^{10}H^6(U^2O^2)^2O^8,C^{10}H^7(U^2O^2)O^8,2\,HO.$$

Ce sel, très soluble dans l'eau, est au contraire insoluble dans l'alcool.

§ 46. — LACTATE D'URANYLE.

Il se dépose quand on évapore une solution d'hydrate de sesquioxyde d'uranium dans l'acide lactique, sous la forme de croûtes cristallines jaunes dont la composition est :

$$C^6H^5(U^2O^2)O^6 = C^6H^3(U^2O^2)(H^2O^2)O^4.$$

§ 47. — MALATE D'URANYLE

Sel jaune peu soluble dans l'eau, qui se produit quand on évapore une solution de sesquioxyde d'uranium dans l'acide malique.

§ 48. — TARTRATES D'URANYLE

Tartrate neutre ($C^8H^4O^{10},2\,[(U^2O^2)O],6\,HO = C^8(U^2O^2)^2(H^2O^2)^2(O^4)^2,6\,HO$). — Péligot l'a obtenu en dissolvant à une douce chaleur de l'hydrate de sesquioxyde

d'uranium dans de l'acide tartrique; il se forme ainsi une liqueur jaune qui, après concentration, abandonne par refroidissement un dépôt cristallin jaune de tartrate anhydre $C^8H^4O^{10},2[(U^2O^2)]O$.

L'eau mère froide qui a déposé ces cristaux, abandonne quand elle s'évapore spontanément à la température ordinaire, un sel hydraté qui renferme $C^8H^4O^{10},2[(U^2O^2)O],6HO$. Il perd son eau, soit dans le vide sec à la température ordinaire, soit quand on le maintient quelque temps à 150 degrés.

Le tartrate d'uranyle est soluble un peu dans l'eau froide, bien davantage dans l'eau bouillante, et il se dépose anhydre par le refroidissement de sa solution saturée à chaud. Un peu au-dessus de 200 degrés il se décompose, en donnant des produits empyreumatiques.

Tartrate double d'uranyle et de potasse $[C^8H^4O^{10}(U^2O^2)O,KO,2HO = C^8(U^2O^2)K(H^2O^2)^2(O^4)^2,2HO$. — En dissolvant à l'ébullition de l'hydrate de sesquioxyde d'uranium dans de la crème de tartre, on obtient une liqueur jaune qui, même fortement concentrée, ne dépose pas de cristaux; l'alcool en précipite le sel double sous la forme d'une poudre jaune qui perd son eau à 200 degrés.

Tartrate double d'uranyle et d'antimoine (émétique uranique). $[C^8H^4O^{10},Sb^2O^3,(U^2O^2)O,4HO = C^8(Sb^2O^2)(U^2O^2)(H^2O^2)^2(O^4)^2,4HO]$. — Lorsqu'on mélange deux dissolutions froides d'uranyle et d'émétique ordinaire, il se forme un précipité gélatineux jaune très clair qui se dissout dans l'eau bouillante. Le refroidissement rapide de la solution donne une gelée opaline qui, au bout de quelque temps, se transforme en une masse de cristaux soyeux et rayonnés; si le refroidissement est lent, la cristallisation s'opère immédiatement contre les parois du vase.

On obtient une abondante cristallisation du même sel en mélangeant deux dissolutions étendues et chaudes contenant, l'une 3 parties d'émétique ordinaire, l'autre 1 partie d'azotate d'uranyle; l'oxyde d'uranyle remplace dans ce composé la potasse de l'émétique ordinaire $C^8H^4O^{10},KO,Sb^2O^3,2HO$.

L'émétique uranique est si peu soluble dans l'eau froide, que la liqueur qui est d'un beau jaune quand elle est chaude et le retient en dissolution, devient presque incolore une fois refroidie; il est donc facile de purifier le sel par des lavages à l'eau froide.

Exposés dans le vide sec à la température ordinaire, les cristaux perdent 3 équivalents d'eau et le dernier s'en va à 200 degrés. Chauffé plus fortement à l'abri du contact de l'air, cet émétique devient brun-chocolat, et laisse finalement un résidu noir formé par un mélange de charbon, d'antimoine réduit et de protoxyde d'uranium. Ce résidu une fois refroidi est pyrophorique, et brûle avec un éclat remarquable quand on le projette dans l'air.

§ 49. — CITRATE D'URANYLE

L'uranate d'ammoniaque se dissout dans l'acide citrique, et la liqueur ne tarde pas à déposer un précipité jaune insoluble de citrate tribasique :

$$C^{12}H^5O^{11}[(U^2O^2)O]^3 = C^{12}H^3(U^2O^2)^3(H^2O^2)(O^4)^3.$$

§ 50. — SULFOMÉTHYLATE D'URANYLE

Péligot l'a préparé en décomposant le sulfate d'uranyle $SO^3(U^2O^2)O,3\,HO$ par du sulfométhylate de baryte, et prenant ces deux sels dans les rapports indiqués par leurs équivalents. La liqueur claire, qui ne précipite ni par l'acide sulfurique, ni par un sel de baryte, est évaporée à froid dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse, puis on l'abandonne dans une atmosphère sèche. Au bout de plusieurs mois, on observe la formation de cristaux très déliquescents qui, séparés de l'eau mère par compression entre des feuilles de papier buvard, puis séchés dans le vide, présentent la composition $C^2H^3[S^2O^6,HO],(U^2O^2)O$ des sulfométhylates neutres. Peu à peu les cristaux augmentent dans la liqueur, et finalement celle-ci finit par cristalliser tout entière.

COMBINAISONS DU SESQUIOXYDE D'URANIUM AVEC LES BASES

Nous venons de voir que le sesquioxyde d'uranium, en se combinant avec les acides, donne des sels dans lesquels il joue le rôle, non pas d'un sesquioxyde mais du protoxyde d'un radical, l'*uranyle;* la constitution des sels jaunes d'uranium, devient très simple quand on admet que le protoxyde U^2O^2 peut jouer dans certaines circonstances le rôle d'un élément. Le sesquioxyde d'uranium, mis en présence des bases, se comporte d'une tout autre manière ; il donne naissance à des *uranates*, combinaisons dont la composition est semblable à celle de certains composés que forment les sesquioxydes de fer, de chrome et d'aluminium.

Les uranates sont remarquables en ce que tous, même ceux dont la base est un alcali, sont insolubles dans l'eau ; on peut les obtenir hydratés et amorphes, ou anhydres et cristallisés ; la chaleur les décompose tous et les produits de cette décomposition sont variables avec la base de l'uranate.

§ 51. — URANATES DE SOUDE

Uranate hydraté. — Il se produit quand on verse de la soude ou du carbonate de soude dans un sel d'uranyle ; c'est un précipité jaune insoluble dans l'eau.

L'uranium est très employé à l'état d'uranate de soude dans les cristalleries et dans les fabriques de porcelaine; la consommation de ces produits qui, en 1855, n'était que de 500 kilogrammes environ, était déjà de 5000 en 1866. On en utilise deux formes principales, le jaune clair et le jaune orangé, que l'on prépare de la manière suivante à Joachimsthal :

Le minerai (une pechblende contenant de 40 à 45 centièmes d'oxyde d'uranium) est réduit en poudre, et introduit par charge d'environ 60 kilogrammes dans un four que l'on chauffe progressivement pendant quelques heures; ce grillage, qui est terminé quand il ne se dégage plus d'acide sulfureux, fait disparaître l'arsenic et le soufre, et amène l'uranium à l'état de sesquioxyde.

On laisse alors baisser un peu la température du four, et on ajoute à la masse 3,5 pour 100 de son poids d'un mélange de 2 parties d'azotate de soude pour une 1 1/2 de carbonate; on recommence à chauffer et on brasse convenablement le mélange, de telle façon que toutes les parties du minerai soient également attaquées. L'uranium est ainsi transformé en uranate de soude mélangé avec toutes les impuretés de la pechblende.

La matière refroidie et retirée du four est pulvérisée, passée au tamis, et introduite par portions de 25 kilogrammes dans des cuves garnies de filtres, où on le lave à l'eau chaude jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus de trouble sensible par le chlorure de baryum; on se débarrasse ainsi de tous les sels solubles, *molybdates, arséniates, tungstates*, etc., formés avec la soude; mais le *fer*, le *cobalt*, le *cuivre*, le *nickel*, etc., restent mélangés à l'uranate dans le résidu. On délaye ce dernier dans l'eau chaude, de manière à en faire une bouillie claire à laquelle on ajoute 12 kilogrammes d'acide sulfurique à 66 degrés mélangé de 1/2 à 1 kilogramme d'acide azotique, afin de peroxyder les dernières traces d'oxydes inférieurs d'uranium; on laisse en digestion pendant deux heures, puis on étend d'eau et on laisse déposer; la *silice*, le *sulfate de chaux*, l'*oxyde de fer*, se rassemblent au fond du vase, et on décante la liqueur claire qui renferme des sulfates d'uranyle et d'autres métaux.

Cette solution de sulfates est additionnée de carbonate de soude en excès qui précipite tous les métaux qu'elle contient, mais qui redissout l'uranium en formant avec lui du carbonate double d'uranyle et de sodium soluble dans l'eau. On a ainsi une belle solution jaune qui ne renferme que des traces de bicarbonates de chaux et de fer, dont on la débarrasse en la faisant bouillir quelques heures, et la séparant du léger précipité que l'on obtient ainsi. Cette solution jaune sert à fabriquer tous les jaunes d'uranium.

1° *Jaune clair*. — On la fait bouillir dans des chaudières de cuivre, et on ajoute peu à peu de l'acide sulfurique très étendu, tant qu'il se dégage de l'acide carbonique; l'opération est réussie quand la liqueur, tout en ne contenant plus d'uranium sensible au ferrocyanure de potassium, ne rougit pas le papier bleu de tournesol. Le précipité d'uranate de soude est filtré, lavé et desséché; il est prêt alors pour la consommation, et il contient $2(U^2O^3)NaO,6HO$.

2° *Jaune orangé*. — On le produit en décomposant par la soude caustique le carbonate double d'uranyle et de sodium; plus la liqueur est chaude, mieux la

précipitation se fait. L'uranate de soude, qui se précipite dans ces conditions, est d'une belle couleur orangée, et constitue une nouvelle couleur introduite dans l'industrie depuis 1858.

3° *Jaune citron.* — Voy. *Uranate d'ammoniaque* (§ 54).

Uranate anhydre amorphe. — Il se produit quand on calcine le carbonate d'uranyle, ou l'acétate double d'uranyle et de soude, ou bien lorsqu'on fond du sesquioxyde d'uranium avec du carbonate de soude.

Uranate anhydre et cristallisé. — 1° *Uranate neutre* (U^2O^3,NaO). — L'uranate amorphe fondu avec du sel marin donne, d'après Drenkmann, un mélange d'oxyde U^3O^4 et de paillettes jaunes qui renferment probablement U^2O^3,NaO.

M. Ditte a obtenu cet uranate à l'aide d'un procédé général qui lui a permis d'en obtenir un grand nombre d'autres, et cela sans passer par l'uranate précipité.

1° Quand on chauffe de l'oxyde vert d'uranium U^3O^4 (§ 67) avec du sel marin dans un creuset de platine dont le fond est porté à une température très notablement supérieure à celle de la portion moyenne ou supérieure, il se forme très rapidement auprès de la surface libre du liquide, le long des parois du creuset, un anneau solide constitué par des cristaux empâtés dans du sel marin solidifié ; si on enlève cet anneau et qu'on continue ensuite à chauffer, il s'en produit un second bien moins volumineux que le premier, et bientôt la substance qui reste inattaquée au fond du creuset ne donne plus lieu à aucun dépôt de cristaux à la surface, même après fusion prolongée.

Les anneaux traités par l'eau froide lui abandonnent du sel marin et laissent des cristaux d'uranate de soude, dont la formule est U^2O^3,NaO ; quant à la matière qui reste inattaquée au fond du creuset, c'est un mélange de protoxyde d'uranium et de l'oxyde U^4O^5 (§ 67).

On obtient d'ailleurs à chaque opération des proportions respectives variables d'uranate de soude, de protoxyde d'uranium et de l'oxyde U^4O^5. Voici, en effet, ce qui se passe : l'oxyde $U^3O^4 = U^2O^3,UO$, se décompose en donnant de l'oxygène qui, avec le sel marin et le sesquioxyde d'uranium, forme de l'uranate de soude; il reste du protoxyde d'uranium dont une partie se combine à du sesquioxyde pour former l'oxyde $U^4O^5 = U^2O^3,2UO$ (§ 67) tandis que l'autre cristallise; enfin du chlore est mis en liberté, mais comme à la température de l'expérience, il ne peut attaquer ni les oxydes, ni le platine du creuset, il se dégage. On a :

$$3(U^2O^3,UO) + NaCl = U^2O^3,NaO + U^2O^3,2\,UO + 3\,UO + Cl.$$

Comme l'oxyde vert $U^3O^4 = U^2O^3,UO$ qui provient de la calcination du nitrate d'uranyle est toujours plus ou moins décomposé, que c'est en réalité un mélange variable des oxydes U^3O^4 et U^4O^5, on comprend que les proportions des trois produits qui prennent naissance dans les diverses opérations ne soient pas les mêmes; on peut même admettre que l'oxyde U^4O^5 que l'on retrouve existait dans

l'oxyde employé, et n'a fait que cristalliser dans le sel marin ; on a alors, pour exprimer la réaction, la formule :

$$2(U^2O^3,UO) + NaCl = U^2O^3,NaO + 4UO + Cl.$$

2° Si on ajoute du carbonate de soude au sel marin, de manière à faire un mélange à parties à peu près égales de ces deux sels, les choses se passent d'une façon différente : dans ce milieu alcalin et oxydant on voit se former rapidement de belles paillettes jaunes, et peu à peu, mais très lentement, l'oxyde vert employé se transforme intégralement en uranate de soude, sans laisser aucun résidu. C'est qu'en effet, dans ce mélange, le protoxyde d'uranium cristallisé est lui-même attaqué et transformé en uranate alcalin ; mais quand on reprend par l'eau la masse refroidie, on perd une grande partie de l'uranate de soude formé, car il se dissout dans la liqueur chargée de carbonate alcalin.

3° On peut éviter cet inconvénient de la manière suivante : Au mélange de sel marin fondu et d'oxyde vert d'uranium, on ajoute de temps en temps un peu de chlorate de soude, de manière à avoir toujours dans le creuset une atmosphère d'oxygène ; tout se transforme en uranate, mais avec une extrême lenteur. Si, au contraire, on chauffe l'oxyde vert avec du chlorate de soude, celui-ci fond, se décompose, puis tout à coup il y a déflagration et transformation subite de tout l'oxyde d'uranium en uranate jaune, mais non cristallisé ; on ajoute alors du chlorure de sodium à la masse, et l'on chauffe, comme au premier cas ; l'uranate cristallise peu à peu, et se réunit tout entier à la surface en un anneau qui, traité par l'eau, donne de belles paillettes du composé U^2O^3,NaO.

L'uranate de soude cristallisé se présente sous la forme de paillettes jaune verdâtre, très brillantes, insolubles dans l'eau, mais solubles à froid dans les carbonates alcalins et dans les acides étendus ; ainsi, par exemple, avec l'acide sulfurique, on obtient une liqueur jaune qui, additionnée d'alcool, donne un précipité blanc de sulfate de soude insoluble dans ce liquide, tandis que du sulfate d'uranyle reste en dissolution.

2° **Uranate acide** ($3U^2O^3,NaO$). — Ce composé prendrait naissance, d'après Drenkmann, quand on fond un mélange de sel marin et d'azotate d'uranyle, puis qu'on épuise par l'eau la masse refroidie ; il reste des lamelles rhombiques, bronzées, semblables à de l'or mussif et présentant un éclat nacré. C'est une matière insoluble dans l'eau, dont la densité est 6,912 ; elle ne se décompose qu'au blanc, en devenant gris d'argent par réflexion et incolore par transparence.

§ 52. — URANATES DE POTASSE

Uranate hydraté. — On l'obtient en précipitant une solution d'un sel d'uranyle par de la potasse, ou par une petite quantité de carbonate de potasse, en maintenant le sel d'uranyle en excès. C'est une poudre jaune-orange pâle qui renferme $2U^2O^3,KO,3HO$. Il est insoluble dans l'eau et dans le carbonate neutre

de potasse, mais il se dissout très facilement dans les bicarbonates alcalins en donnant un carbonate double d'uranyle et de la base du carbonate.

Uranate anhydre amorphe. — On l'obtient comme celui desoude, soit en calcinant un mélange de carbonate de potasse et de sesquioxyde d'uranium, soit en décomposant par la chaleur le carbonate d'uranyle ou l'acétate double d'uranyle et de potasse.

Uranate anhydre cristallisé (U^2O^3,KO). — On l'obtient tout comme celui de soude et par les mêmes procédés :

1° En chauffant de l'oxyde vert d'uranium dans du chlorure de potassium en fusion. Il se forme, mais avec une très grande lenteur, un anneau d'où l'on extrait des cristaux d'uranate de potasse U^2O^3,KO;

2° En faisant déflagrer un oxyde quelconque d'uranium avec du chlorate de potasse. On obtient immédiatement de l'uranate jaune amorphe qui, chauffé dans du chlorure de potassium ou dans du sel marin, cristallise lentement, et se rassemble à la surface du bain fondu en un anneau qu'il suffit de traiter par l'eau pour en extraire l'uranate.

L'uranate de potasse est en beaux cristaux jaune verdâtre qui, par leur aspect, rappellent, sauf la couleur, les paillettes d'iodure de plomb. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans les acides étendus, et très faiblement dans le chlorure de potassium fondu ; en effet, celui-ci, après refroidissement, garde une légère teinte jaune, et, une fois dissous dans l'eau, il produit une liqueur qui donne par l'ammoniaque un léger précipité d'uranate d'ammoniaque ; cela n'a pas lieu avec l'uranate de soude et le sel marin.

La formation de l'uranate de soude est d'ailleurs plus facile que celle de l'uranate de potasse, car si l'on chauffe l'oxyde vert d'uranium dans un mélange à équivalents égaux des deux chlorures de potassium et de sodium, les cristaux jaune verdâtre qui se forment et qui se déposent en anneau sont de l'uranate de soude presque pur. Ce fait peut tenir à ce que la chaleur de formation du sel marin est moindre que celle du chlorure de potassium ; il se peut également que la formation de l'uranate de soude soit plus exothermique que celle de l'uranate de potasse.

Ces uranates alcalins sont remarquables en ce qu'ils sont insolubles dans l'eau et infusibles au rouge blanc.

Uranate acide ($6\,U^2O^3,KO,6\,HO$). — Cet uranate acide prendrait naissance, d'après Drenkmann, quand on fond du sulfate acide d'uranyle avec du chlorure de potassium ; la masse refroidie et traitée par l'eau laisse une poudre jaune formée de prismes rhomboïdaux microscopiques, auxquels ce savant attribue la formule $6\,U^2O^3,KO,6\,HO$. Ce composé devient rouge-brique par une calcination prolongée, et gris d'argent au rouge blanc.

§ 53. — URANATE DE RUBIDIUM

On l'obtient absolument comme celui de potasse; on peut aussi chauffer un mélange de carbonate de rubidium et d'oxyde vert d'uranium qui se transforme en uranate jaune amorphe. On le fait cristalliser dans le sel marin ou dans le chlorure de potassium, et l'on obtient de belles paillettes jaune verdâtre, absolument semblables d'aspect à celles d'uranate de potasse; leur composition est U^2O^3,RbO.

§ 54. — URANATE D'AMMONIAQUE

Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à une dissolution d'un sel d'uranyle, on obtient un volumineux précipité jaune, qui, à chaud, se rassemble plus facilement en une poudre jaune, qu'on filtre et qu'on lave; mais bientôt, quand l'eau de lavage devient pure, il passe à travers le filtre et donne une liqueur trouble, ce qu'on évite en le lavant avec une solution de sel ammoniac. L'uranate d'ammoniaque hydraté n'est pas cristallisé, on peut le chauffer à 100 degrés sans lui faire perdre son eau, mais à température plus élevée, il se décompose, dégage de l'ammoniaque et de l'azote, et laisse un résidu de protoxyde d'uranium.

L'uranate d'ammoniaque est employé dans l'industrie sous le nom de *jaune d'urane* (jaune citron) aux mêmes usages que l'uranate de soude; pour le préparer, on part de la solution de carbonate double d'uranyle et de soude qui nous a servi à obtenir les uranates de soude (§ 51), on lui ajoute une quantité convenable de sulfate d'ammoniaque et on fait bouillir; il se volatilise du carbonate d'ammoniaque et il se fait en même temps un dépôt jaune-citron d'uranate ammoniacal; on le lave à l'eau chaude additionnée d'un peu de sel ammoniac qui le rend tout à fait insoluble, et, quand les eaux de lavage ne se troublent plus par l'addition de chlorure de baryum, on recueille l'uranate sur des filtres, puis on sèche le produit.

On a trouvé en Bohême de l'uranate d'ammoniaque avec les autres minéraux uranifères, mais il n'est pas pur, il renferme de l'arsenic et du vanadium.

§ 55. — URANATE DE TÉTRÉTHYLAMMONIUM

En ajoutant à de l'azotate d'uranyle une solution d'hydrate d'oxyde de tétréthylammonium, on obtient un précipité jaune semblable à l'uranate d'ammoniaque; il s'agglomère quand on le sèche et se transforme en une poudre jaune qui renferme $U^2O^3,Az(C^4H^5)^4O = U^2O^3,AzH^4,(C^4H^4)^4O$. Cette matière se dissout dans l'acide acétique en donnant un acétate double.

§ 56. — URANATE DE THALLIUM

Précipité jaune, obtenu quand on verse une solution d'oxyde de thallium dans un sel d'uranyle.

§ 57. — URANATE DE LITHINE

Il se prépare comme les uranates de potasse et de soude, mais en se servant de chlorure de lithium comme fondant ; il se présente sous la forme de belles paillettes cristallines qui renferment U^2O^3,LiO.

§ 58. — URANATES DE CHAUX

1° **Uranate neutre** (U^2O^3,CaO). — Quand on chauffe de l'oxyde vert d'uranium avec du chlorure de calcium pur bien exempt de chaux, on voit se former un anneau de cristaux avec une lenteur extrême, et si on opère comme pour l'uranate de soude, il reste encore au fond du creuset un mélange inattaquable de protoxyde d'uranium et de l'oxyde U^4O^5. L'anneau traité par l'eau lui cède du chlorure de calcium, et il reste de beaux cristaux jaunes tout à fait semblables par leur aspect à ceux qui se produisent dans les chlorures de potassium et de sodium. Leur composition est aussi représentée par la formule analogue U^2O^3,CaO.

2° **Uranate acide** (2 U^2O^3,CaO). — Il n'en est plus de même lorsqu'on chauffe l'oxyde vert d'uranium avec du chlorate de chaux. Il se transforme entièrement en un uranate jaune amorphe, qui, chauffé dans le chlorure de calcium ou dans le sel marin, donne naissance, mais avec une extrême lenteur, à la production d'un anneau de cristaux à la surface du bain liquide ; les cristaux isolés par l'eau contiennent 2 U^2O^3,CaO.

Cet uranate est en paillettes jaune verdâtre, plus foncées que les précédentes ; il se dissout dans les acides étendus, mais moins facilement quand il est cristallisé que lorsqu'il est amorphe ; il est soluble en petite quantité dans le chlorure de calcium fondu, et par refroidissement il s'en sépare sous la forme de paillettes brillantes que l'on peut isoler par l'eau. C'est une substance excessivement réfractaire, il ne fond pas au rouge blanc, mais, longtemps maintenu à cette température, il devient d'un jaune plus foncé, et en même temps plus difficile à dissoudre dans les acides.

On a trouvé, à Autun, avec l'uranite, un minéral qui renferme de l'oxyde d'uranium et de la chaux. Berzelius le regarde comme un uranate de chaux hydraté, et lui attribue la formule 2 U^2O^3,CaO,12HO. Il contient :

Chaux	6,87
Oxyde d'uranium	72,15
Eau	15,70
Oxyde d'étain	0,75
Silice, magnésie, oxyde de manganèse	0,80
Gangue insoluble	2,50

§ 59. — URANATES DE STRONTIANE

Uranate neutre (U^2O^3,SrO). — L'oxyde vert d'uranium, fondu avec du chlorure de strontium et toujours de la même manière, se comporte comme avec le chlorure de calcium ; mais c'est avec une lenteur extrême qu'on voit se former un anneau, duquel on extrait par lévigation des petits cristaux jaunes qui renferment U^2O^3,SrO.

Uranate acide (2 U^2O^3,SrO). — L'oxyde vert d'uranium chauffé avec du chlorate de strontiane se transforme tout entier en une matière jaune verdâtre, non cristalline, soluble dans l'acide chlorhydrique étendu et froid. On peut faire cristalliser cet uranate dans le chlorure de strontium en fusion, mais il n'y est que très peu soluble ; aussi n'obtient-on des cristaux que très lentement, et sont-ils fort petits. Leur composition répond à la formule 2 U^2O^3,SrO.

§ 60. — URANATES DE BARYTE

Uranate hydraté. — On l'obtient en versant de l'ammoniaque caustique dans un mélange de deux dissolutions, l'une de chlorure de baryum, l'autre de chlorure d'uranyle ; le précipité est lavé avec de l'eau bien privée d'acide carbonique, filtré et séché.

Uranate anhydre amorphe. — Il se produit quand on chauffe le précédent au rouge, ou bien en décomposant par la chaleur l'acétate double d'uranyle et de baryum ; c'est une poudre jaune rougeâtre, qui, calcinée dans l'hydrogène, laisse de la baryte mélangée de protoxyde d'uranium pyrophorique.

Uranates anhydres cristallisés. — Uranate neutre (U^2O^3,BaO). — Quand on chauffe de l'oxyde vert d'uranium avec du chlorure de baryum fondu, la réaction est très rapide, et l'on obtient, au bout de très peu de temps, un volumineux anneau chargé de cristaux, pendant qu'il reste au fond du creuset un mélange inattaquable et cristallisé de protoxyde d'uranium, et de l'oxyde U^4O^5 ; l'anneau, traité par l'eau, laisse de l'uranate de baryte, qui contient U^2O^3,BaO. Cet uranate est en petites paillettes brillantes, jaunes, douées d'un reflet vert ; il se dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique étendu.

Uranate acide (2 U^2O^3,BaO). — Quand on chauffe un mélange d'oxyde vert

d'uranium et de chlorate de baryte, ce dernier, en se décomposant, transforme tout l'oxyde en un uranate jaune amorphe ; on peut le faire cristalliser dans le chlorure de baryum fondu ; mais, comme le sel analogue de strontium, il est très peu soluble dans ce chlorure, et l'on n'obtient que très lentement des cristaux fort petits. Leur composition est d'ailleurs $2\,U^2O^3,BaO$, analogue à celle des uranates de strontiane et de chaux, qui se produisent dans les mêmes circonstances.

§ 61. — URANATES DE MAGNÉSIE

Uranate neutre (U^2O^3,MgO). — On le prépare en chauffant ensemble un mélange d'oxyde vert d'uranium et de chlorate de magnésie, puis ajoutant à la masse un excès de chlorure de magnésium pur et fondu. On fond le tout, on laisse refroidir lentement et l'on obtient une matière qui, traitée après refroidissement par de l'acide chlorhydrique étendu, laisse de belles aiguilles brillantes, vert foncé et à reflets jaunes. Ce même produit prend naissance quand on attaque directement l'oxyde vert d'uranium par du chlorure de magnésium, mais alors les cristaux sont plus petits ; leur formule est U^2O^3,MgO.

Cet uranate est presque insoluble à froid dans l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau ; à chaud l'attaque est lente ; elle devient rapide si l'on ajoute un peu d'acide azotique à la liqueur.

Uranate acide ($2\,U^2O^3,MgO$). — C'est une poudre jaune brun, que l'on obtient en calcinant l'acétate double d'uranyle et de magnésium.

§ 62. — URANATE DE ZINC

On l'obtient en précipitant par l'eau de baryte l'acétate double d'uranyle et de zinc. Wertheim regarde aussi comme un uranate de zinc, le produit jaune qui se dépose sur une lame de zinc qu'on abandonne dans une solution d'azotate d'uranyle.

§ 63. — URANATE DE CUIVRE

M. Debray l'a obtenu en fondant un mélange de chalcolite et de carbonate de soude ; il se forme du phosphate de soude et de l'uranate de cuivre dont la composition est $2\,U^2O^3,CuO$. Cet uranate se présente sous la forme d'une poudre cristalline, dont la couleur rappelle celle de l'aventurine.

§ 64. — URANATE DE BISMUTH

Uranosphérite ($2\,U^2O^3,Bi^2O^3,3\,HO$). — L'uranate de bismuth ou uranosphérite a été rencontré dans la mine de Weisser-Hirsch, près de Schneeberg, sous la

forme de petites masses demi-globulaires ou d'amas hémisphériques, à structure rayonnée, d'une couleur orange ou rouge-brique. Ces amas décrépitent quand on les chauffe et se transforment en une multitude d'aiguilles soyeuses. La densité de ce minéral est 6,36. Sa dureté varie de 2 à 3, et il se laisse facilement réduire en une poudre jaune.

§ 65. — URANATES DE PLOMB

Uranate acide ($2\,U^2O^3,PbO$). — Wertheim l'a obtenu en faisant bouillir une dissolution d'acétate d'uranyle avec du carbonate de plomb récemment précipité jusqu'à l'apparition d'un dépôt jaune rouge; celui-ci, bouilli avec une solution d'acétate d'uranyle pour le débarrasser du carbonate de plomb en excès, constitue une matière qui, séchée et calcinée, est brun rougeâtre, et qui redevient jaune rouge au bout de quelque temps; elle se dissout difficilement dans l'acide acétique. Quand on la chauffe dans un courant d'hydrogène, il reste un mélange pyrophorique de plomb métallique et de protoxyde d'uranium.

Uranate neutre (U^2O^3,PbO). — On précipite par l'ammoniaque caustique un mélange de nitrates d'uranyle et de plomb dissous ; le précipité lavé est séché, puis chauffé au rouge. On l'obtient encore en calcinant l'oxalate double d'uranyle et de plomb. C'est une poudre brun-cannelle, entièrement soluble dans l'acide chlorhydrique.

Uranate basique ($2\,U^2O^3,3\,PbO$). — L'oxyde vert d'uranium est attaqué à chaud par le chlorate de plomb, comme il l'est par les chlorates alcalins et alcalino-terreux, et il se forme une poudre rouge orangé qui reste empâtée dans du chlorure de plomb fondu. On désagrège cette masse compacte en la fondant avec du chlorure de potassium, puis on traite par l'eau bouillante qui dissout les chlorures ; le résidu est lavé successivement avec de l'acétate neutre de plomb, de l'eau sucrée et de l'eau pure pour enlever l'oxyde de plomb qui pourrait s'y trouver mélangé ; enfin on le sèche.

L'uranate ainsi obtenu présente la formule $2\,U^2O^3,3\,PbO$; c'est une poudre jaune orangé, entièrement soluble dans l'acide azotique étendu. Il fond au rouge vif en un liquide brun foncé qui se prend par refroidissement en une masse brune à cassure rayonnée.

§ 66. — URANATE D'ARGENT

Il se précipite sous la forme d'une poudre rouge, quand on fait bouillir une dissolution d'acétate double d'uranyle et d'argent.

On l'obtient aussi en faisant digérer de l'oxyde d'argent hydraté avec de l'azotate d'uranyle.

§ 67. — URANATES DE PROTOXYDE D'URANIUM

Uranate neutre ou **oxyde vert d'uranium** ($U^2O^3,UO = U^3O^4$). — On obtient facilement cet uranate en soumettant l'uranium, ou l'un quelconque de ses oxydes, à l'action de l'oxygène à la température du rouge sombre ; il se produit encore lorsqu'on chauffe du protoxyde d'uranium dans un courant de vapeur d'eau.

L'oxyde vert d'uranium ainsi préparé est d'une couleur olive foncée et d'un aspect velouté ; sa densité varie de 7,10 à 7,35 ; chauffé dans un courant d'hydrogène, ou bien avec du sodium ou du charbon, il se transforme en protoxyde. Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus l'attaquent à peine, mais ils le dissolvent aisément quand ils sont concentrés. L'acide azotique l'oxyde et le transforme en azotate d'uranyle.

Fortement calciné, l'oxyde vert d'uranium se décompose et se transforme en un autre uranate $U^2O^3,2UO = U^4O^5$ en perdant de l'oxygène, mais quand cet uranate (*oxyde noir*) arrive en se refroidissant à la température du rouge sombre, il absorbe de l'oxygène et se transforme, au moins partiellement, en oxyde olive U^3O^4 ; le passage de l'un à l'autre de ces corps est tellement facile, qu'il est à peu près impossible d'obtenir l'un d'eux sans qu'il contienne une petite quantité de l'autre.

Oxyde vert hydraté. — L'oxyde vert d'uranium dissous dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide sulfurique concentrés, donne une liqueur, qui étendue d'eau est colorée en vert foncé ; en ajoutant alors de l'ammoniaque, l'oxyde vert se précipite en flocons hydratés et bruns, et ceux-ci, lavés et séchés à 100 degrés, conservent une notable quantité d'eau, qu'ils ne perdent qu'à une température plus haute, et en devenant verts. L'hydrate récemment précipité se dissout avec une grande facilité dans les acides étendus, mais si on le lave dans l'eau pendant quelques heures, ou si on le chauffe au sein de l'eau, il s'agglomère en une poudre lourde bien moins volumineuse que les flocons primitifs, et que les acides n'attaquent qu'avec quelque difficulté.

Nous avons vu (§ 9) qu'une solution d'oxalate d'uranyle exposée à la lumière solaire se trouble, et dépose d'abord une matière floconneuse brun violacé, qui finit par se transformer en hydrate jaune de sesquioxyde d'uranium. Le produit violacé est un hydrate d'oxyde vert ; lavé à l'eau bouillante, puis séché dans le vide sur un corps chaud, on obtient une matière noire très cohérente, à cassure conchoïdale et éclatante, qui ressemble beaucoup à certaines variétés de pechblende ; sa poussière est noire. Chauffée dans un courant d'azote, cette matière se contracte légèrement sans changer d'aspect, mais sa poussière devient verte.

L'oxyde vert est, comme le protoxyde, capable de précipiter l'argent de ses dissolutions, mais bien plus lentement que le protoxyde ; il serait aussi tout à fait impossible de distinguer dans cette réaction les deux phases que nous avons

reconnues (§ 9) dans l'action du protoxyde d'uranium sur une solution de nitrate d'argent.

L'oxyde vert d'uranium doit être envisagé comme un oxyde salin, c'est-à-dire comme un *uranate de protoxyde d'uranium;* si par exemple on le dissout dans de l'acide sulfurique, et si à la liqueur vert foncé que l'on obtient ainsi on ajoute de l'alcool, il se précipite du sulfate de protoxyde d'uranium, tandis qu'il reste dans la liqueur du sulfate d'uranyle. La dissolution d'oxyde vert dans l'acide sulfurique concentré en excès donne, quand on la chauffe, du sulfate d'uranyle et un dégagement d'acide sulfureux.

La dissolution dans l'acide chlorhydrique, additionnée d'alcool, se comporte comme la solution sulfurique; enfin le carbonate d'ammoniaque, en agissant sur l'hydrate d'oxyde vert, donne un dépôt de protoxyde, et l'on trouve du carbonate double d'uranyle et d'ammoniaque dans la liqueur.

Pechblende ou *pechurane*, *uranpecherz* (pierre de poix). — C'est le plus abontantd des minerais d'uranium, et c'est une substance fort complexe que l'on regarde comme de l'oxyde vert impur. La pechblende se rencontre à Joachimsthal et à Przibraun (Bohême), à Schneeberg (Saxe), Rezbanya (Hongrie) avec des minerais de plomb et d'argent. On en trouve également près d'Andrinople et à Redruth dans le Cornwall.

L'oxyde vert d'uranium constitue la partie dominante de la pechblende, mais on y trouve en petite quantité un grand nombre de substauces étrangères; celle de Joachimsthal, par exemple, renferme, avec 40 centièmes environ d'oxyde vert d'uranium, de l'*arsenic*, du *soufre*, du *molybdène* avec un peu de *vanadium*, du *tungstène*, de la *silice*, et des *oxydes de fer*, *manganèse*, *aluminium*, *cobalt*, *nickel*, *cuivre*, *bismuth*, *plomb*, *argent*, *magnésium* et *calcium;* Rammelsberg a trouvé dans un échantillon aussi pur que possible et préalablement lavé avec de l'acide chlorhydrique étendu pour le débarrasser des carbonates erreux:

Oxyde vert d'uranium	79,148
Silice......................	5,301
Plomb......................	6,204
Fer........................	3,083
Chaux......................	2,808
Magnésie...................	0,457
Arsenic....................	1,126
Bismuth et cuivre...........	0,648
Eau.	0,363
Perte......................	0,913

Ebelmen a trouvé pour la composition d'un échantillon provenant des mines de Joachimsthal, et trié avec le plus grand soin:

Oxyde noir d'uranium	75,23
Sulfure de plomb	4,82
Silice	3,48
Chaux	5,24
Magnésie	2,07
Soude	0,25
Protoxyde de fer	3,10
Protoxyde de manganèse	0,82
Acide carbonique	3,32
Eau	1,85
	100,18

La pechblende se présente très rarement en cristaux, appartenant au système cubique ; le plus souvent elle est en masses compactes, dont la structure est parfois lamelleuse; elle est opaque, d'un éclat gras, quelquefois faiblement métallique.

Sa couleur mal définie est un noir verdâtre, grisâtre ou brunâtre, et elle présente souvent des enduits jaunes ou verts (sulfate, § 26, carbonate, § 36) ; sa cassure est conchoïdale.

Sa densité varie de 6,4 à 8 ; sa dureté est 5,5 ; la poussière conserve la couleur du minéral, quoique un peu plus claire.

La pechblende est infusible au chalumeau, ou fond à peine sur les bords ; elle est attaquée facilement par l'acide nitrique en donnant du nitrate d'uranyle et un résidu de matières insolubles.

Gummite. — La gummite tire son nom de son aspect semblable à celui de de la gomme, c'est une variété de pechblende qui retient environ 15 pour 100 d'eau, et en outre un peu d'acide phosphorique ; la *coracite* est un mélange de pechblende et de gummite.

Uranate basique, ou **oxyde noir d'uranium** ($U^2O^3,2\,UO = U^4O^5$). — On le prépare en calcinant fortement au contact de l'air, de l'azotate d'uranyle, de l'uranate d'ammoniaque, ou un oxyde quelconque d'uranium ; nous l'avons vu se former cristallisé, mais mélangé de protoxyde, quand on attaque l'oxyde vert par des chlorures en fusion (§ 51). L'oxyde noir d'uranium est indécomposable par la chaleur, mais en se refroidissant il absorbe de l'oxygène et se transforme en oxyde vert ; l'hydrogène au rouge le ramène à l'état de protoxyde. C'est encore un oxyde salin qui au contact des acides concentrés donne un mélange de sels d'uranyle et de protoxyde d'uranium.

OXYDES INTERMÉDIAIRES D'URANIUM

Ce sont les oxydes salins, que nous venons de décrire en les considérant comme des uranates de protoxyde d'uranium :

L'oxyde vert $U^3O^4 = U^2O^3,UO$
L'oxyde noir $U^4O^5 = U^2O^3,2\,UO$.

PEROXYDES D'URANIUM

§ 68. — ACIDE URANIQUE

Il se produit, d'après Guyard, quand on fait agir sur une dissolution de nitrate d'argent un uranate alcalin, ou de l'hydrate de sesquioxyde d'uranium; dès qu'on chauffe, le sesquioxyde s'oxyde aux dépens de l'acide azotique du nitrate d'argent, et donne de l'acide uranique, qui se combine à une portion de l'oxyde d'argent. On obtient alors une poudre cristalline noire, brillante, qui, d'après l'auteur, est constituée par de l'uranate d'argent $2(U^2O^5),AgO$ (1) ; la réaction qui lui donne naissance serait la suivante :

$$2(U^2O^3),KO + 2(AgO,AzO^5) = 2(U^2O^5),AgO + KOAzO^5 + AgO,AzO^3.$$

Si au contraire on fait agir de l'oxyde d'argent récemment précipité sur une dissolution d'azotate d'uranyle, on n'obtient que de l'uranate d'argent $2(U^2O^3),AgO$, sous la forme d'un précipité insoluble, d'un beau rouge orangé.

§ 69. — ACIDE HYPERURANIQUE

Quand on mélange de l'acétate ou du nitrate d'uranyle avec de l'eau oxygénée pure, il se forme un précipité blanc ou jaunâtre qui, lavé à l'eau et séché à 100 degrés, présente la formule $UO^3,2HO$, mais que l'on doit envisager non pas comme du bioxyde d'uranium, mais bien comme un sel d'uranyle dont l'acide serait un acide *hyperuranique* UO^3 : le précipité contiendrait alors $UO^3,(U^2O^2)O,2HO$. Si en effet on le traite par un alcali, il se décompose, donne un dépôt insoluble d'hydrate de sesquioxyde d'uranium, et en même temps il se forme un sel d'acide hyperuranique.

Si par exemple à une solution d'hydrate de sesquioxyde d'uranium dans de la soude on ajoute de l'eau oxygénée, puis de l'alcool, on voit apparaître un précipité formé de petites aiguilles jaune d'or qui contiennent $UO^3,NaO,2HO$. On obtient le même composé en versant de la soude concentrée dans un mélange de nitrate d'uranyle et d'eau oxygénée en excès, jusqu'à ce que le précipité formé d'abord se soit redissous; en ajoutant alors de l'alcool l'hyperuranate de soude se précipite à l'état cristallin.

L'hyperuranate de potasse s'obtient de même, mais il est bien moins stable que le sel de soude.

L'hyperuranate d'ammoniaque se dépose sous la forme d'un précipité jaune orangé, quand on ajoute de l'alcool à un mélange d'azotate d'uranyle, d'eau oxygénée et d'ammoniaque (Fairley).

(1) Si l'acide uranique U^2O^5 existe, le nom d'*uraniates* sera réservé à ses sels; les combinaisons du sesquioxyde U^2O^3 avec les bases, deviendraient dans ce cas des *uranites*.

COMBINAISONS SULFURÉES DE L'URANIUM

PROTOSULFURE D'URANIUM

§ 70. — PROTOSULFURE ANHYDRE (US)

L'uranium métallique chauffé dans la vapeur de soufre brûle avec un vif dégagement de lumière en donnant du protosulfure; il suffit d'ailleurs de chauffer le mélange de métal et de fleur de soufre un peu au-dessus du point de fusion de ce dernier, pour que la combinaison s'effectue avec incandescence.

On peut obtenir aussi le protosulfure en dirigeant un courant d'hydrogène sulfuré sur du protochlorure d'uranium.

Il se produit encore, d'après H. Rose, quand on fait passer du sulfure de carbone sur du protoxyde d'uranium chauffé fortement; c'est alors une poudre gris plombé, presque noir, laissant par le frottement une trace métallique grise, et brûlant quand on la chauffe au contact de l'air en donnant du protoxyde d'uranium. D'après Hermann, au contraire, les oxydes d'uranium chauffés dans un mélange d'acide carbonique et de vapeur de sulfure de carbone se transforment simplement en protoxyde. C'est encore le protoxyde qui se produit, quand on réduit le sulfate uraneux par l'hydrogène, ou quand on le fond avec du sulfure de potassium.

Le protosulfure d'uranium est une poudre amorphe gris noir, devenant cristalline quand on la calcine fortement à l'abri du contact de l'air; il est insoluble dans l'acide chlorhydrique étendu, mais soluble dans cet acide concentré; il est également dissous par l'acide nitrique qui l'oxyde. Exposé à l'air humide, il dégage de l'hydrogène sulfuré et se transforme en sulfure d'uranyle $(U^2O^2)S$.

§ 71. — PROTOSULFURE HYDRATÉ

On l'obtient sous la forme d'un précipité noir quand on verse un sulfure alcalin dans une dissolution de protoxyde d'uranium; il est très faiblement soluble dans un excès du sulfure alcalin.

Le protosulfure hydraté, filtré et lavé, passe en partie à travers le filtré; si on opère à l'air il s'oxyde peu à peu, devient jaunâtre, et au bout d'un certain temps il est tout entier transformé en sulfure d'uranyle.

§ 72. — OXYSULFURE D'URANIUM (UO,2 US)

Il se produit, d'après Hermann, quand on fait agir la vapeur de sulfure de carbone au rouge blanc sur un oxyde d'uranium; c'est une matière presque noire, que le chlore attaque avec incandescence.

SULFURE D'URANYLE

§ 73. — SULFURE D'URANYLE HYDRATÉ

Quand on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque à une solution de sulfate d'uranyle mélangée d'ammoniaque, on obtient un volumineux précipité brun-chocolat et dense, qui se dissout dans un excès de sulfhydrate d'ammoniaque lorsque celui-ci est bien exempt de sulfhydrate de sulfure ; dans le cas contraire il ne se dissout pas. Le précipité recueilli sur un filtre et lavé à l'air se décompose rapidement, surtout si le lavage se fait à l'eau chaude, la masse jaunit et il ne reste bientôt que de l'hydrate de sesquioxyde d'uranium.

Quand on verse du sulfhydrate d'ammoniaque dans une solution alcoolique de nitrate d'uranyle, il se forme un précipité brun, et la liqueur ne retient que des traces d'uranium ; le précipité lavé à l'alcool faible, puis séché dans le vide au-dessus de fragments de potasse, présente la composition du sulfure d'uranyle $(U^2O^2)S$ retenant une certaine quantité d'eau. Il est très difficile de lui enlever les dernières traces de sulfhydrate d'ammoniaque.

Le sulfure d'uranyle est très faiblement soluble dans l'eau et donne une solution brune qui se décompose à l'air en déposant de l'hydrate de sesquioxyde; il est insoluble dans l'alcool. Les acides minéraux, même très étendus, le décomposent rapidement, il se forme un sel d'uranyle, un dépôt de soufre, et il se dégage des traces d'hydrogène sulfuré. Les alcalis caustiques le transforment rapidement en uranates ; le carbonate d'ammoniaque le dissout avec une grande facilité ; le sulfure de carbone ne l'attaque pas.

Le sulfure d'uranyle chauffé vers 50 degrés au moment de sa précipitation, avec un excès de sulfhydrate d'ammoniaque, se décompose au bout de quelques minutes, et devient d'un noir mat ; en même temps la liqueur qui était foncée devient jaune et transparente ; le précipité noir lavé et séché est inattaquable à froid par l'acide chorhydrique concentré ; l'acide azotique le dissout en séparant du soufre. Le sulfure d'uranyle chauffé à 180 degrés dégage de l'eau, du soufre et des traces de sulfhydrate d'ammoniaque, en même temps il commence à se changer en oxyde vert, et la transformation est complète à 240 degrés.

Le sulfure d'uranyle récemment précipité dans une solution aqueuse, et mis pendant vingt-quatre ou quarante-huit heures en digestion avec un excès de sulfhydrate d'ammoniaque, se transforme en une substance cristalline rouge de sang qu'on désigne sous le nom de *rouge d'urane;* l'oxyde d'uranium mis au contact du sulfhydrate d'ammoniaque, n'éprouve, même au bout de plusieurs mois, aucune transformation analogue.

Le rouge d'urane est très difficilement soluble dans le carbonate d'ammoniaque; sa formule est inconnue et sa composition complexe : c'est une substance hydratée qui ne retient que 4,5 environ pour 100 de soufre, et 81 à 82 centièmes d'oxydes d'uranium.

COMBINAISONS DU SULFURE D'URANYLE

§ 74. — SULFO-URANATE DE POTASSE

Lorsqu'on ajoute du sulfure de potassium à une solution alcoolique de nitrate d'uranyle, on obtient un volumineux précipité jaune orangé qu'on lave à l'alcool et qu'on sèche dans le vide. En cet état il se dissout dans les acides étendus en dégageant un peu d'hydrogène sulfuré, et donnant un dépôt de soufre et une liqueur jaune; c'est probablement un sulfo-uranate de potasse $(U^2O^2)S,KS$, mais les lavages le décomposent, et il n'a pas été obtenu à l'état de pureté.

Le sulfo-uranate de soude se produit dans des conditions analogues; l'étude de ces corps est à faire entièrement.

§ 75. — SULFO-URANATE DE BARYTE

Quand on verse un excès de sulfure de baryum dans une solution alcoolique de nitrate d'uranyle, on obtient un précipité brun rouge volumineux, de composition constante, mais il est instable et ne se conserve que dans l'alcool; exposé à l'air, ou lavé avec de l'eau, il se décompose et laisse de l'uranate de baryte hydraté.

— On le voit, l'étude des combinaisons sulfurées de l'uranium est à peine ébauchée; de nouvelles recherches sont indispensables pour apporter quelques données certaines sur la composition et sur les propriétés de ces composés.

COMBINAISONS CHLORÉES DE L'URANIUM

§ 76. — SOUS-CHLORURE D'URANIUM (U^4Cl^3)

Ce composé prend naissance, d'après M. Péligot, quand on dirige un courant d'hydrogène sec sur du protochlorure d'uranium, en chauffant assez peu pour ne pas volatiliser ce chlorure. Il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il reste un résidu brun foncé, peu volatil à la température à laquelle il se forme, et qui se présente sous l'aspect de filaments très déliés. Ce composé est extrêmement soluble dans l'eau, qu'il colore en rouge pourpre; au bout de quelques instants il se dégage de l'hydrogène, et la liqueur devient verte en déposant une poudre violacée que M. Péligot regarde comme de l'hydrate de protoxyde d'uranium.

La composition du sous-chlorure d'uranium correspond à la formule U^4Cl^3.

PROTOCHLORURE D'URANIUM

§ 77. — PROTOCHLORURE ANHYDRE

Préparation. — On le prépare : 1° en faisant passer un courant de chlore sur de l'uranium métallique ; la combinaison des deux corps s'effectue avec dégagement de lumière ;

2° En dirigeant un courant d'acide chlorhydrique sec sur du protoxyde d'uranium chauffé ;

3° On attaque par un courant de chlore sec un mélange intime et bien desséché d'un oxyde quelconque d'uranium et de charbon. Le mélange introduit dans un tube de verre est placé sur une grille à analyse ; on commence par le chauffer doucement en faisant passer un courant d'air ou de chlore sec, puis quand les dernières traces d'eau ont été chassées, on porte la matière au rouge et on accélère le dégagement de chlore. Le protochlorure d'uranium apparaît aussitôt sous la forme de vapeurs rouges, qui viennent se condenser dans le tube à une petite distance de la partie chauffée ; en même temps il se forme de l'acide carbonique. On opère dans un tube de diamètre assez large pour éviter les obstructions, et on prolonge quelque temps le courant de chlore afin d'éviter la production de traces de sous-chlorure.

Propriétés. — Le protochlorure d'uranium se présente sous la forme de beaux octaèdres réguliers noirs ou verts, selon qu'ils sont plus ou moins volumineux, et présentant des reflets métalliques ; il est volatil et peut être facilement déplacé dans le tube sous l'action de la chaleur Il donne une vapeur rouge dont la densité, étudiée dans une atmosphère d'azote d'après la méthode V. Meyer, a été trouvée égale à 13,33.

Le protochlorure d'uranium est excessivement avide d'eau ; au bout de quelques instants d'exposition à l'air humide, il tombe en déliquescence, aussi ne peut-on le conserver que dans des tubes scellés à la lampe ; il se dissout dans l'eau, en dégageant de la chaleur et produisant un sifflement ; la dissolution est vert foncé. Chauffé dans l'hydrogène, il se transforme en sous-chlorure.

§ 78. — PROTOCHLORURE HYDRATÉ

Une solution de protochlorure évaporée dans le vide laisse une masse amorphe déliquescente et verte ; évaporée à chaud, elle se décompose partiellement en dégageant de l'acide chlorhydrique et il reste un résidu soluble non cristallisé, mélangé avec de l'hydrate de protoxyde d'uranium.

On peut obtenir directement une dissolution de protochlorure en opérant de la manière suivante : on dissout dans une quantité d'acide chlorhydrique double de celle qui est nécessaire, du carbonate double d'uranyle et d'ammoniaque, on ajoute quelques gouttes de chlorure de platine et du cuivre en excès, puis on fait bouillir le mélange jusqu'à ce qu'une goutte de la liqueur donne par l'eau

un précipité de sous-chlorure de cuivre. On étend alors d'eau, on fait passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré pour se débarrasser du cuivre qui reste en dissolution, enfin on filtre et on évapore rapidement; on a ainsi une solution de protochlorure d'uranium.

Cette solution est un réducteur énergique ; elle ramène le perchlorure de fer à l'état de protochlorure, et décompose les solutions d'or et d'argent en précipitant le métal.

§ 79. — PROTOCHLORURE D'URANIUM AMMONIACAL

Il se produit, d'après Rammelsberg, quand on dirige à froid un courant de gaz ammoniac sec sur du protochlorure d'uranium anhydre; le composé qui prend naissance contient $3UCl,2AzH^3$. Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose avec élévation de température, en laissant un résidu de sous-chlorure d'uranium.

CHLORURE D'URANYLE ET SES COMPOSÉS

§ 80. — CHLORURE D'URANYLE [$(U^2O^2)Cl$]

Ce composé se produit quand on fait passer un courant de chlore sec sur du protoxyde d'uranium chauffé au rouge ; une vapeur jaune orangé remplit le tube, et il se forme un sublimé constitué par de longues aiguilles aplaties, libres, ou agglomérées en une masse cristalline. Ce chlorure est très fusible, mais peu volatil, il est déliquescent et très soluble dans l'eau, qu'il colore en jaune. Traité par du potassium, il forme du chlorure de ce métal, et il se sépare du protoxyde d'uranium. Sa composition répond à la formule $(U^2O^2)Cl$.

§ 81. — CHLORURE D'URANYLE HYDRATÉ

Le chlorure d'uranyle anhydre se dissout dans l'alcool, dans l'éther et dans l'eau ; cette dernière solution concentrée par la chaleur donne une masse saline jaune, cristalline et déliquescente ; amenée à consistance sirupeuse et placée dans le vide, elle dépose des cristaux tubulaires à quatre faces, qui renferment $(U^2O^2)Cl,HO$.

La solution de chlorure d'uranyle peut être obtenue directement en dissolvant du sesquioxyde d'uranium dans de l'acide chlorhydrique ; on peut encore oxyder à l'air ou par l'acide nitrique, une solution de protochlorure d'uranium.

Chlorures doubles. — Le chlorure d'uranyle se combine facilement avec les chlorures alcalins pour former des sels doubles. On peut les préparer de deux manières différentes :

1° On mélange des proportions équivalentes des deux chlorures, on ajoute à la

liqueur de l'acide chlorhydrique et on évapore dans le vide. Il arrive quelquefois que dans ces conditions les sels cristallisent séparément et refusent obstinément de se combiner, mais il suffit alors d'ajouter à la liqueur concentrée un cristal du sel double déjà formé, pour le voir devenir un centre autour duquel s'agglomèrent des cristaux de même espèce. En particulièr, avec le chlorure d'uranyle et le chlorure d'ammonium, on a des liqueurs qui, pendant plusieurs mois, restent indifférentes, et refusent de former du sel double, mais qui en donnent une grande quantité dès qu'on laisse tomber à leur intérieur une particule de ce sel double déjà formé.

2° On obtient encore les chlorures doubles en dissolvant dans l'acide chlorhydrique des uranates alcalins ; la liqueur amenée à un degré suffisant de concentration, laisse déposer les sels doubles.

§ 82. — CHLORURE DOUBLE D'URANYLE ET DE POTASSIUM

Il se produit quand on évapore une dissolution des deux chlorures composants, pris en proportions équivalentes, et de plus la formation n'a lieu qu'en présence d'un excès d'acide chlorhydrique; si en effet on dissout le sel double dans l'eau pure et qu'on fasse cristalliser, on n'obtient que du chlorure de potassium et du chlorure d'uranyle ; le fait peut tenir à une dissociation par l'eau, mais aussi à ce qui a été signalé plus haut. Le sel double ne se forme sûrement que lorsqu'on introduit dans la liqueur un cristal déjà formé.

Le chlorure double d'uranyle et de potassium contient $(U^2O^2)Cl,KCl,2HO$. Il cristallise en larges tables rhomboïdales ou à six faces, jaunes, avec le reflet verdâtre particulier aux sels d'uranyle ; il se dissout dans l'eau et dans l'alcool. La chaleur le décompose, son eau s'échappe à une température très peu supérieure à 100 degrés ; puis, quand on le chauffe davantage, il perd de l'acide chlorhydrique et laisse du protoxyde d'uranium, qui cristallise dans le chlorure de potassium fondu.

§ 83. — CHLORURE DOUBLE D'URANYLE ET DE SODIUM

Il se forme comme le précédent, mais c'est un sel très déliquescent, qui ne cristallise qu'avec une difficulté extrême.

§ 84. — CHLORURE DOUBLE D'URANYLE ET D'AMMONIUM

Il ne cristallise que lentement dans une solution très dense et sirupeuse, mais il donne alors des rhomboèdres isolés d'une netteté remarquable ; c'est un composé d'une extrême déliquescence, dont la composition correspond à la formule $(U^2O^2)Cl,AzH^4Cl,2HO$.

— Le chlorure d'uranyle se combine également avec les chlorures des bases organiques pour donner des composés du même ordre que ceux qui viennent d'être décrits.

PENTACHLORURE D'URANIUM ET SES COMPOSÉS

§ 85. — PENTACHLORURE ANHYDRE (U^4Cl^5)

Quand on dirige un courant de chlore sur un mélange de charbon avec de l'oxyde d'uranium ou du chlorure d'uranyle, on observe, si le courant de gaz est lent, la formation de longues aiguilles foncées, rouge-rubis par transparence et présentant des reflets métalliques verts; si le chlore arrive rapidement, on n'a qu'une poudre brune très légère et cristalline. Généralement ces deux espèces de cristaux se forment ensemble loin de la partie chauffée du tube dans lequel l'opération s'effectue, tandis que dans la portion chaude se déposent des octaèdres de protochlorure.

Le pentachlorure d'uranium U^4Cl^5 correspond par sa composition à l'oxyde noir U^4O^5, c'est une substance très hygrométrique, qui se réduit à l'air humide en un liquide jaune verdâtre ; il se dissout dans l'eau avec sifflement. Chauffé à 120 degrés dans une atmosphère d'acide carbonique, il se dissocie en chlore et protochlorure, et la décomposition est complète à 235 degrés. Chauffé au rouge dans un courant de gaz ammoniac, ce chlorure se change en un azoture noir Roscoë).

§ 86. — COMBINAISON DU CHLORURE U^4Cl^5 AVEC LE CHLORURE DE PHOSPHORE

Quand on traite du sesquioxyde d'uranium par du perchlorure de phosphore, on obtient du chlore, de l'oxychlorure de phosphore et une combinaison très stable qui renferme $U^4Cl^5,PhCl^5$. C'est une masse jaune rougeâtre qui se volatilise sans se décomposer; l'eau la détruit en donnant un précipité gélatineux de phosphate de protoxyde d'uranium, et une solution de chlorure d'uranyle. Soumis à l'action de la chaleur, ce corps fond, puis il se volatilise lentement sans se décomposer; chauffé dans un courant d'hydrogène, il donne un dégagement d'acide chlorhydrique mêlé de phosphure d'hydrogène ; chauffé avec du chlorure de potassium, il laisse dégager du chlore ainsi que du perchlorure de phosphore, et donne comme résidu une masse verte de protochlorure d'uranium (Cronander).

COMBINAISONS BROMÉES DE L'URANIUM

PROTOBROMURE D'URANIUM

§ 87. — PROTOBROMURE ANHYDRE (UBr)

On obtient ce bromure en faisant passer des vapeurs de brome sur un mélange bien sec d'oxyde d'uranium et de charbon, placé dans un tube de porce-

laine et fortement chauffé. Il se produit une masse pulvérulente brune qui, dans la partie la plus chaude du tube, présente une structure cristalline.

Le protobromure d'uranium est peu volatil; chauffé dans une atmosphère d'azote à la température d'un petit four Perrot, il donne une vapeur dont la densité est 19,40.

On peut obtenir le protobromure cristallisé en faisant passer de la vapeur de brome, entraînée par un courant d'acide carbonique, sur un mélange parfaitement desséché d'oxyde vert d'uranium et de charbon. Le bromure formé se sublime en lames brillantes, brunâtres ou noires, suivant leur épaisseur.

Le protobromure d'uranium est excessivement hygrométrique, il fume à l'air et tombe bientôt en déliquescence; il est très soluble dans l'eau, s'y dissout en produisant un sifflement, et donne une solution verte.

§ 88. — PROTOBROMURE HYDRATÉ (UBr,4HO)

Lorsqu'on dissout le bromure anhydre dans l'eau, ou quand on traite par l'acide bromhydrique de l'hydrate de protoxyde d'uranium, on obtient une solution vert foncé, qui, évaporée dans le vide au-dessus d'acide sulfurique concentré, laisse déposer des cristaux verts très déliquescents : leur composition répond à la formule UBr,4HO. La chaleur les décompose en donnant de l'acide bromhydrique et du protoxyde d'uranium.

BROMURE D'URANYLE

§ 89. — BROMURE D'URANYLE HYDRATÉ [(U^2O^2)Br]

On l'obtient : 1° en faisant agir du brome sur du protoxyde d'uranium;

2° En dissolvant du sesquioxyde d'uranium dans de l'acide bromhydrique;

3° En faisant bouillir de l'uranium métallique avec du brome et de l'eau; on obtient ainsi une liqueur claire presque incolore, mais qui devient jaune quand on la concentre. Cette dissolution, ainsi que celles fournies par les premiers procédés donnent, quand on les évapore, du bromure d'uranyle hydraté.

Les cristaux d'hydrate de bromure d'uranyle sont des aiguilles aplaties, jaunes, très déliquescentes, douées d'une saveur styptique; quand on les chauffe doucement, elles perdent de l'eau en devenant jaune orangé; chauffées davantage, elles laissent dégager de l'acide bromhydrique, puis du brome, et il reste un résidu d'oxyde d'uranium. La solution dans l'eau donne par l'ammoniaque un précipité jaune d'uranate ammoniacal.

COMBINAISONS IODÉES DE L'URANIUM

§ 90. — PROTOIODURE D'URANIUM (UI)

Il se forme quand on dissout de l'hydrate de protoxyde d'uranium dans de l'acide iodhydrique; on obtient ainsi une liqueur verte qui, évaporée au contact de l'air, brunit, perd de l'iode, et donne une masse cristalline noire insoluble dans l'eau, que Berzelius regarde comme un iodure d'uranium.

COMBINAISONS CYANURÉES DE L'URANIUM

§ 91. — CYANURES D'URANIUM

Le protocyanure n'est pas connu; le cyanure de potassium donne dans les sels de protoxyde d'uranium un précipité d'hydrate de ce protoxyde. Dans les sels d'uranyle, le même réactif donne un précipité jaune, soluble dans l'acide azotique et dans un excès de cyanure alcalin; il y a probablement formation de cyanures doubles, mais ces combinaisons n'ont pas été étudiées.

§ 92. — FERROCYANURES D'URANIUM

Quand on précipite le prussiate jaune de potasse par un excès de nitrate d'uranyle, on obtient un composé brun auquel Wyrouboff attribue la formule :

$$3(FeCy^3U^2), FeCy^3K^2, 12\,HO,$$

et que Atterberg regarde comme contenant

$$FeCy^3K^2(U^2O^2)^3, 12\,HO:$$

Quand c'est le prussiate qui est en excès, il se produit un sel soluble qu'on ne peut laver qu'incomplètement, et qui, d'après Atterberg, contient :

$$3(FeCy^3K^2), 5\,FeCy^3(U^2O^2), 24\,HO.$$

Lorsqu'enfin on précipite le prussiate jaune de potasse par un excès d'un sel de protoxyde d'uranium, on obtient un précipité assez stable, qu'on peut, comme le premier, sécher dans le vide sans le décomposer; il renferme, d'après Wyrouboff, $FeCy^2U^2IO, HO$.

§ 93. — SULFOCYANURE D'URANIUM

L'hydrate de protoxyde d'uranium se dissout dans l'acide sulfocyanhydrique et donne une liqueur verte qui, lorsqu'on l'évapore dans le vide, laisse une masse cristalline déliquescente, vert foncé; l'eau la décompose partiellement avec séparation d'hydrate de protoxyde d'uranium et d'acide sulfocyanhydrique. La composition de cette matière correspond, d'après Berzelius, à la formule C^2AzS,US.

COMBINAISONS FLUORÉES DE L'URANIUM

PROTOFLUORURE D'URANIUM ET SES COMPOSÉS

§ 94. — PROTOFLUORURE D'URANIUM

Il n'a pas été isolé.

§ 95. — FLUORURE DOUBLE D'URANIUM ET DE POTASSIUM [4(UFl)KFl]

On l'obtient, d'après Bolton, en exposant à la lumière solaire un mélange d'acide formique et du sel $2(U^2O^2Fl),3KFl$; c'est une poudre verte insoluble dans l'eau et les acides étendus, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré; l'acide sulfurique la décompose en dégageant de l'acide fluorhydrique. Il se détruit également quand on le chauffe; à l'abri du contact de l'air, on obtient du fluorure de potassium et du protoxyde d'uranium; en présence de l'air, il se dégage de l'acide fluorhydrique, et il reste de l'uranate de potasse; dans l'hydrogène, il se dégage de l'acide fluorhydrique, et il reste une matière rougeâtre insoluble dans l'eau et facilement attaquée par l'acide azotique.

§ 96. — FLUORURE DOUBLE D'URANIUM ET DE SODIUM [4(UFl),NaFl]

Il se produit comme le précédent et présente des propriétés analogues; il est un peu plus soluble dans l'eau, ne fond pas quand on le chauffe, et donne au contact de l'air un résidu jaune d'uranate de soude.

§ 97. — FLUOSILICATE D'URANIUM ($SiFl^2,UFl$)

En versant une solution d'acide hydrofluosilicique dans une de protochlorure

d'uranium, il se produit une matière gélatineuse bleu verdâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Stolba lui attribue la formule d'un fluosilicate d'uranium.

SESQUIFLUORURE D'URANIUM ET SES COMPOSÉS

§ 98. — SESQUIFLUORURE D'URANIUM

Sesquifluorure acide (U^2Fl^3,HFl). — Quand on traite l'oxyde vert d'uranium U^3O^4 par de l'acide fluorhydrique concentré, l'attaque, lente à froid, devient rapide dès que la température atteint 50 degrés environ; un faible dégagement gazeux se manifeste en donnant naissance à une mousse verte peu abondante, et l'on obtient, quand tout l'oxyde est attaqué, une liqueur jaune verdâtre et une poudre verte excessivement fine et légère, qui par le repos se rassemble au fond du vase; cette dernière est, comme on le verra plus loin (§ 102), du fluorure d'uranyle.

Quand l'oxyde vert est transformé entièrement, on évapore doucement à sec pour chasser l'excès d'acide fluorhydrique; on reprend par l'eau bouillante et on filtre; il passe une liqueur jaune, et il reste sur le filtre la matière verte dont il vient d'être question; la solution jaune, lentement évaporée, abandonne de petits cristaux qui, séchés à 110 degrés, présentent la composition qui convient à la formule U^2Fl^3,HFl. Cette composition ne change pas, quand, après avoir dissous les cristaux dans de l'eau oxygénée, on soumet la liqueur à une cristallisation nouvelle.

Fluorure neutre (U^2Fl^3). — Le fluorhydrate de sesquifluorure d'uranium, chauffé dans un creuset fermé, fond en un liquide jaune, puis dégage de l'acide fluorhydrique en abandonnant quelques aiguilles blanches (§ 99). Si, au lieu de fermer le creuset, on y permet l'accès de l'air, son oxygène décompose le fluorure, ce qui d'ailleurs a toujours lieu, mais très lentement, dans un creuset fermé. A un moment quelconque de l'opération, le creuset contient une certaine quantité de protoxyde d'uranium cristallisé et du fluorure neutre non décomposé. Ce dernier, très soluble dans l'eau, peut être aisément séparé du protoxyde, et sa composition correspond à la formule U^2Fl^3.

§ 99. — OXYFLUORURE D'URANIUM (U^2OFl^2)

Cet oxyfluorure qui, par sa composition, dérive du sesquifluorure, s'obtient dans la décomposition du fluorure d'uranyle sous l'action de la chaleur. Ce dernier, chauffé dans un creuset fermé, fond au rouge, puis il émet des vapeurs très denses, qui augmentent quand on porte la température au rouge vif. Elles se condensent au rouge sombre sur les parois plus froides du creuset, en une neige très légère formée de belles aiguilles d'un blanc légèrement jaunâtre et transpa-

rentes; bientôt le sublimé cesse de se produire, et il reste au fond du creuset des cristaux noirs brillants de protoxyde d'uranium. La matière blanche contient U^2OFl^2, elle est excessivement soluble dans l'eau en donnant une liqueur jaune. L'oxyfluorure fond au rouge et se volatilise presque aussitôt en donnant des fumées épaisses, qui se condensent sur les parties relativement froides du creuset dans lequel on opère. L'oxygène de l'air décompose immédiatement sa vapeur et transforme la neige blanche en protoxyde noir. Les aiguilles d'oxyfluorure, brusquement chauffées à l'air, noircissent sans perdre leur forme et se transforment en protoxyde cristallisé.

On se rend compte de la formation de l'oxyfluorure en admettant que le fluorure d'uranyle, soumis à l'action de la chaleur, se dédouble en oxyfluorure volatil qui se sublime, et en sesquioxyde d'uranium :

$$2(U^2O^2Fl) = U^2OFl^2 + U^2O^3.$$

Ce dernier, très instable, perd immédiatement de l'oxygène et donne du protoxyde qui, dans cette atmosphère fluorée, se dépose en cristaux.

§ 100. — OXYFLUO-URANATE DE POTASSE

L'oxyde vert d'uranium se dissout entièrement dans le fluorhydrate de fluorure de potassium en fusion, et donne un liquide transparent qui devient opaque et jaune en se solidifiant. Cette matière abandonne à l'eau chaude du fluorure de potassium à peu près pur, et laisse une poudre cristalline jaune, qui, lorsque le fluorure de potassium libre a été enlevé, se dissout à son tour; on obtient alors une liqueur jaune, et par refroidissement elle dépose des cristaux jaune clair qui renferment tantôt $2[U^2OFl^2,2KFl],3HO$, tantôt $U^2OFl^2,KFl,3HO$.

Cette combinaison de fluorure de potassium avec l'oxyfluorure d'uranium peut s'obtenir d'une autre manière; il suffit de neutraliser par la potasse une solution de fluorhydrate de sesquifluorure d'uranium, elle donne alors un dépôt de fluorure de potassium, puis de beaux cristaux jaunes transparents qui présentent la composition ci-dessus indiquée.

En dissolvant ces cristaux dans une solution de fluorure de potassium et faisant cristalliser la liqueur entre 50 et 55 degrés, on obtient des cristaux jaunes parfaitement transparents, moins hydratés que ceux qui précèdent; ils renferment $U^2OFl^2,2KFl,HO$.

Cet oxyfluo-uranate de potasse perd son eau quand on le chauffe, puis il fond sans se décomposer en un liquide jaune qui, par refroidissement, se solidifie en une masse jaune orangé; il est bien moins soluble dans l'eau chargée de fluorure de potassium que dans l'eau pure. Calciné dans un courant d'hydrogène, il devient orangé à la surface, par suite d'une altération toute superficielle qui lui fait perdre un centième de son poids.

§ 101. — OXYFLUO-URANATE DE RUBIDIUM

L'oxyde vert d'uranium se dissout dans le fluorhydrate de fluorure de rubidium, et la masse reprise par l'eau donne, quand on l'évapore, des cristaux jaunes, tout à fait semblables au composé qui prend naissance avec le fluorure de potassium dans les circonstances analogues. Leur composition est exprimée par la formule $U^2OFl^2,2RbFl,6HO$.

FLUORURE D'URANYLE ET SES COMPOSÉS

§ 102. — FLUORURE D'URANYLE

Nous avons vu (§ 98) que dans l'attaque de l'oxyde vert d'uranium par l'acide fluorhydrique, on obtient, outre le fluorhydrate de sesquifluorure d'uranium, une poudre verte, fine et légère. Celle-ci, rassemblée sur un filtre, en bouche complètement les pores, ce qui la rend très difficile à laver; elle constitue le fluorure d'uranyle $(U^2O^2)Fl$.

Le fluorure d'uranyle est une substance verte insoluble dans l'eau, très peu soluble, même à chaud, dans l'acide fluorhydrique ou dans les acides étendus, mais elle se dissout bien aussitôt qu'on ajoute à ces liqueurs un peu d'eau régale. Chauffé au rouge dans un courant d'hydrogène, il donne un dégagement d'acide fluorhydrique et laisse finalement un résidu cristallisé de protoxyde d'uranium. Nous avons dit que chauffé au rouge, à l'abri du contact de l'air, il donne de l'oxyfluorure U^2OFl^2 qui se volatilise, et un résidu de protoxyde d'uranium.

C'est bien là le fluorure d'uranyle et non pas un oxyfluorure dérivé du sesquifluorure d'uranium. Il se distingue en effet du sesquifluorure et de ses dérivés par sa couleur verte; il est insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant, et la dissolution ainsi obtenue est une liqueur verte dans laquelle l'ammoniaque donne un précipité brun verdâtre de protoxyde hydraté. Les dérivés du sesquifluorure sont, au contraire, jaunes, solubles dans l'eau, et leur solution, additionnée d'ammoniaque, donne un précipité jaune d'uranate alcalin.

On peut aisément se rendre compte de l'action exercée par l'acide fluorhydrique sur l'oxyde vert d'uranium. Cet oxyde, qu'on peut regarder comme une combinaison de sesquioxyde et de protoxyde, se dédouble : le sesquioxyde d'uranium donne, au contact de l'acide fluorhydrique, de l'eau et du sesquifluorure qui se combine avec de l'acide libre pour former le fluorhydrate de fluorure; quant au protoxyde, il se comporte ici encore comme un radical simple, se combinant au fluor, et mettant en liberté de l'hydrogène qui constitue le faible dégagement gazeux constaté pendant l'opération. On a :

$$2U^3O^4 + 9\,HFl = 2(U^2Fl^3.HFl) + (U^2O^2)Fl + 6\,HO + H.$$

Le fluorure d'uranyle peut s'obtenir encore en traitant par l'acide fluorhydrique concentré et chaud, du protoxyde d'uranium, mais l'attaque est excessivement lente, et l'on ne produit ainsi que de très faibles quantités de fluorure.

§ 103. — FLUORURES DOUBLES D'URANYLE ET DE POTASSIUM

Fluorure $(U^2O^2)Fl,2KFl$. — Quand on chauffe un mélange d'oxyde vert d'uranium et de fluorure de potassium neutre, en ajoutant une petite quantité de carbonate de potasse pour assurer la neutralité du fluorure, l'oxyde se change au bout de quelques instants en belles paillettes jaunes et transparentes. Comme elles sont insolubles dans l'eau froide ou chaude, il est facile de les séparer du fluorure de potassium. Elles contiennent $(U^2O^2)Fl,2KFl$.

On obtient le même composé en traitant l'oxyde vert par du fluorure acide de potassium; tout se dissout et il se produit de l'oxyfluo-uranate de potasse (§ 100); si l'on ajoute alors à la masse fondue du carbonate de potasse de manière à la rendre alcaline, on voit se précipiter des paillettes jaunes brillantes, qui sont les mêmes que celles fournies par le premier procédé.

Les cristaux de fluorure double affectent la forme de tables minces, hexagonales, régulières; elles ne sont pas altérées quand on les chauffe au rouge, et se dissolvent aisément dans les acides étendus; chauffées dans l'hydrogène, elles deviennent vert foncé par suite d'une altération toute superficielle; mais, si elles sont mélangées de chlorhydrate d'ammoniaque en excès, la décomposition est complète, le potassium passe à l'état de chlorure, et l'uranium se change en protoxyde cristallisé (Ditte).

Fluorure $2(U^2O^2Fl),3KFl$. — Lorsqu'on verse du fluorure de potassium en excès dans une dissolution d'azotate d'uranyle, il se forme un précipité jaune-citron, dense et cristallin, qu'on peut purifier par cristallisation dans l'eau bouillante. On obtient le même composé en dissolvant de l'uranate de potasse dans un mélange d'acide fluorhydrique et de fluorure de potassium. Le sel, qui se dépose est anhydre; sous l'action de la chaleur il fond, se décompose en partie, et donne un liquide rouge, qui par le refroidissement se prend en une masse cristalline jaune. Ce sel double présente la formule $2(U^2O^2Fl),3KFl$.

Il se dépose d'une solution bouillante en croûtes cristallines, mais par évaporation lente on obtient des cristaux maclés dérivant d'un prisme droit à base carrée, dans lequel le rapport des axes est celui de 1 à 2,0815. Les croûtes cristallines sont formées par l'agglomération de cristaux clinorhombiques, pour lesquels on a :

$$a : b : c = 1,375 : 1 : 3,477.$$

Angle des axes = 99°,40′.

Ce fluorure double est soluble dans l'eau, qui même à l'ébullition ne le décompose pas, et la solution bouillante n'attaque pas le verre. L'ammoniaque y donne un précipité jaune d'uranate d'ammoniaque; les carbonates alcalins sont sans

action; cette solution, mélangée d'acide formique ou d'acide oxalique, puis exposée à la lumière, est réduite, il se forme un fluorure double de potassium et de protoxyde d'uranium (§ 95).

Fondus avec du carbonate de soude, les cristaux donnent du fluorure de sodium et de l'uranate de soude; chauffés dans l'hydrogène, ils se changent en un mélange de protoxyde d'uranium et de fluorure de potassium (Bolton).

§ 104. — FLUORURE DOUBLE D'URANYLE ET DE SODIUM

Fluorure $U^2O^2Fl,2NaFl$. — Il se prépare comme le sel analogue de potasse, mais avec du fluorure de sodium mélangé d'une petite quantité de carbonate de soude. Il se présente en beaux cristaux jaune d'or, très brillants (Ditte).

Fluorure $2(U^2O^2Fl),NaFl,4HO$. — Il se produit quand on évapore un mélange de fluorure de sodium et d'azotate d'uranyle, ou bien en concentrant au-dessus d'acide sulfurique une solution d'uranate de soude dans l'acide fluorhydrique. Il se dépose en beaux prismes rhomboïdaux droits, qui ont la composition ci-dessus indiquée. Les cristaux peuvent retenir dans certains cas 8 équivalents d'eau; ils sont efflorescents et laissent par la calcination de l'uranate de soude. Si on les dissout dans l'eau et qu'on évapore la liqueur, le fluorure de sodium cristallise isolément (Bolton).

§ 105. — FLUORURE DOUBLE D'URANYLE ET D'AMMONIUM

On l'obtient, d'après Bolton, en dissolvant l'uranate d'ammoniaque dans l'acide fluorhydrique, ou par l'action d'un excès de fluorure d'ammonium sur du nitrate d'uranyle; il se dépose en cristaux mal définis, solubles dans l'eau, bien moins dans l'acide fluorhydrique, et insolubles dans l'alcool.

§ 106. — FLUORURE DOUBLE D'URANYLE ET DE RUBIDIUM

On l'obtient en calcinant un mélange de fluorure neutre de rubidium mélangé d'un peu de carbonate, avec de l'oxyde vert d'uranium; il se forme de beaux cristaux orangés, insolubles dans l'eau, dont la composition est $U^2O^2Fl,2RbFl$.

Leurs propriétés sont celles du sel de potasse qui a la même composition.

§ 107. — FLUORURE DOUBLE D'URANYLE ET DE LITHIUM

L'oxyde vert d'uranium, traité par un mélange de fluorure de lithium et d'une petite quantité de carbonate de lithine, donne des paillettes jaunes insolubles dans l'eau, mais très difficiles à purifier à cause de la très faible solubilité

du carbonate et du fluorure de lithium; elles sont inaltérables par la chaleur et solubles dans les acides étendus. Leur composition correspond à la formule $U^2O^2Fl,2LiFl$.

§ 108. — FLUORURE DOUBLE D'URANYLE ET DE THALLIUM

Le fluorure de thallium calciné avec de l'oxyde vert d'uranium se comporte comme les fluorures alcalins; il se forme de belles paillettes brillantes, mais l'opération est beaucoup plus difficile à cause de la facile volatilisation du fluorure de thallium.

§ 109. — FLUORURE DOUBLE D'URANYLE ET DE BARYUM

Lorsqu'à une dissolution du composé $2(U^2O^2Fl),3KFl$, même étendue, on ajoute du chlorure de baryum, on obtient un précipité volumineux qui se rassemble bientôt en un dépôt cristallin jaune-citron; cette substance cristalline, insoluble dans l'eau, se dissout facilement dans les acides étendus. Bolton lui attribue la formule $(U^2O^2)Fl,3BaFl,4HO$.

ÉQUIVALENT DE L'URANIUM

Il a été déterminé par les principaux savants qui se sont occupés de l'étude de ce métal.

Ebelmen l'a déduit de l'analyse de l'oxalate d'uranyle. La moyenne de six expériences concordantes lui a donné le nombre 842,875 rapporté à l'oxygène $O = 100$, ou 59,43 rapporté à l'hydrogène $H = 1$.

Wertheim l'a tiré d'analyses de l'acétate d'uranyle et de l'acétate double d'uranyle et de soude. Ses expériences l'ont conduit à admettre 746,36 ($O = 100$) ou 59,72 si $H = 1$.

M. Péligot, en analysant le protochlorure d'uranium et l'acétate d'uranyle, est arrivé à admettre le nombre 750 ($O = 100$), ou 60 rapporté à l'hydrogène comme unité. Rammersberg a obtenu le même résultat.

Expériences de M. Péligot. — Les expériences les plus précises ont été faites par M. Péligot à l'aide de l'acétate et de l'oxalate d'uranyle parfaitement purs.

L'acétate était préparé en mettant l'oxyde jaune provenant de la calcination ménagée de l'azotate, en contact avec de l'acide acétique étendu. Une fois la solution opérée, on filtre, et la liqueur dépose par refroidissement de beaux cristaux jaunes d'acétate d'uranyle.

L'oxalate est assez peu soluble pour se produire par voie de double décomposition (100 parties d'eau en dissolvent 0,8 à 14 degrés et 3,4 à 100 degrés); aussi,

quand on mélange des solutions d'acide oxalique, et d'azotate ou de chlorure d'uranyle, on obtient immédiatement une abondante cristallisation de cet oxalate. Si les liqueurs sont concentrées et chaudes, le sel se précipite d'abord sous la forme d'un dépôt gommeux, et celui-ci se transforme peu à peu, rapidement si on agite le mélange, en un magma cristallin ; quand elles sont étendues et froides, on a de suite une poudre dense, cristalline, très facile à laver.

L'oxalate d'uranyle bien lavé n'est pas pur, il retient un excès d'acide oxalique qu'il ne perd que par des cristallisations répétées, à la suite desquelles il acquiert une composition constante ; c'est à cette impureté que M. Péligot attribue la faiblesse des nombres trouvés par Ebelmen, qui n'avait pas fait subir à son oxalate des cristallisations répétées.

Enfin, quand on le décompose par la chaleur, l'oxalate d'uranyle donne non pas de l'acide carbonique pur, mais un mélange de ce gaz avec un peu d'oxyde de carbone ; on n'obtient pas non plus de l'oxyde vert d'uranium pur, mais un oxyde noir, dont la composition varie suivant les circonstances, les oxydes d'uranium étant ramenés par l'oxyde de carbone à l'état de protoxyde.

Pour éliminer toute cause d'erreur, M. Péligot brûle le sel à analyser dans un tube de verre blanc peu fusible, communiquant d'un côté avec une source d'oxygène sec et bien dépouillé d'acide carbonique, de l'autre avec un second tube à combustion rempli d'oxyde de cuivre, et destiné à brûler l'oxyde de carbone qui provient de la calcination de l'oxalate d'uranyle, ou les produits de la décomposition de l'acétate. Au sortir de ce tube, des appareils convenablement disposés et contenant de la potasse et de la ponce sulfurique, servent à recueillir l'eau et l'acide carbonique qu'il s'agira de peser.

Pour opérer, on tare le tube à combustion, et on y introduit par exemple de l'oxalate d'uranyle non pesé, mais bien séché, soit à la température ordinaire (sa formule est alors $C^4O^6,2\,[(U^2O^2)O],6\,HO$), soit à 100 degrés, température à laquelle il renferme $C^4O^6 2\,[(U^2O^2)O],2\,HO$. M. Péligot a opéré sur des poids d'oxalate variant de 4 à 12 grammes.

On fait pénétrer l'un des bouts du tube à combustion, préalablement étiré, dans le tube à oxyde de cuivre, on l'y assujettit avec un caoutchouc, puis on ferme à l'aide d'un robinet toute communication entre le tube à combustion et le réservoir d'oxygène ; cela fait, on rougit fortement le tube à oxyde de cuivre, on chauffe doucement le sel uranique pour lui faire perdre d'abord son eau de cristallisation, puis on le décompose très lentement. L'oxalate se transforme en un oxyde noir auquel on a soin de conserver toute sa porosité en évitant de le chauffer jusqu'au rouge, afin qu'il se réoxyde mieux plus tard. Une fois la décomposition de l'oxalate achevée, on ouvre le robinet à oxygène et on détermine avec un vase de Mariotte un écoulement constant de ce gaz. L'oxydation de l'oxyde noir a lieu avec incandescence et, au moment où elle se produit, on doit maintenir le tube à combustion au rouge vif. On laisse enfin refroidir l'appareil, tout en continuant à faire passer le courant d'oxygène ; on pèse les tubes à eau et à potasse, puis le tube à combustion pour en déduire le poids d'oxyde vert formé ; on en conclut le rapport qu'il y a entre le poids de ce corps dont la composition est bien connue, et celui de l'acide carbonique ; de là on tire l'équivalent de l'oxyde vert, et par suite celui de l'uranium.

On peut sans inconvénient aucun remplacer le courant d'oxygène par de l'air, pourvu qu'il soit parfaitement dépouillé de vapeur d'eau et d'acide carbonique.

Cette méthode d'analyse est tellement délicate, qu'elle a permis d'apprécier dans les différents échantillons d'oxalate employés, des différences de composition qu'il eût été absolument impossible de constater au moyen des procédés ordinaires d'analyse.

Les dernières expériences de M. Péligot ont confirmé les résultats des premières, et l'ont conduit à prendre le nombre 60 comme équivalent, ou 120 comme poids atomique, de l'uranium.

M. Mendeléef, s'appuyant sur les relations remarquables qu'il a découvertes entre les poids atomiques des corps simples et leurs propriétés, a proposé de prendre comme poids atomique de l'uranium le nombre 240; ce savant pense que, si l'on considère l'ensemble des propriétés de ce métal, il se rapproche davantage d'un groupe qui comprendrait le chrome, le molybdène et le tungstène, que du fer. D'après lui, la densité élevée de l'uranium, la difficulté de réduire ses oxydes, l'existence d'un chlorure volatil (UCl), l'écartent du fer. En doublant son poids atomique, le sesquioxyde d'uranium prend la formule UO^3 (U=240, O = 16) qui le rapproche des acides molybdique MoO^3, et tungstique WO^3; le chlorure découvert par Roscoë deviendrait UCl^5 (U=240,Cl=35,5) analogue aux pentachlorures MCl^5, WCl^5. Enfin, dans la classification du chimiste russe, toutes les places entre l'argent (Ag=108) et l'iode (I=127), étant occupées, il est difficile d'y introduire l'uranium; les densités de vapeur 13,33 du protochlorure (théorique 13,21 en prenant U=240, ce qui lui donne la formule UCl^4), et 19,40 du protobromure (théorique 19,36 pour UBr^4) semblent aussi venir à l'appui de cette opinion.

Il est à remarquer d'autre part que les acides molybdique et tungstique ne donnent en se combinant aux acides aucun composé comparable aux sels d'uranyle; en admettant le poids atomique 240, certains oxydes, le protoxyde, l'oxyde vert, prennent des formules UO^2 et U^3O^8 que l'on ne rencontre pas ordinairement; enfin d'une façon générale, les propriétés de l'uranium le rapprochent davantage du chrome que du molybdène, et du tungstène.

Nous admettrons jusqu'à nouvel ordre le nombre 60 comme équivalent de l'uranium, c'est-à-dire 120 comme poids atomique; le tableau suivant indique, selon qu'on adopte l'un ou l'autre de ces différents nombres, les formules que prennent les principaux composés de ce métal.

	U = 60 O = 8	U = 120 O = 16	U = 240 O = 16
Sous-chlorure...........	U^4Cl^3	U^2Cl^3	UCl^3
Protochlorure...........	UCl	UCl^2	UCl^4
Chlorure d'uranyle.......	$(U^2O^2)Cl$	$(U^2O^2)Cl^2$	UO^2Cl^2
Pentachlorure...........	U^4Cl^5	U^2Cl^5	UCl^5
Sous-oxyde.............	U^4O^3	U^4O^3	U^2O^3
Protoxyde..............	UO	UO	UO^2
Sesquioxyde............	U^2O^3	U^2O^3	UO^3
Oxyde vert.............	U^3O^4	U^3O^4	U^3O^8

	$U = 60$ $O = 8$	$U = 120$ $O = 16$	$U = 240$ $O = 16$
Oxyde noir.............	U^4O^5	U^4O^5	U^2O^5
Sulfate uraneux..........	SO^3UO	$SO^3UO = SO^4U$	S^2O^8U
Sulfate d'uranyle.........	$SO^3(U^2O^2)O$	$SO^4(U^2O^2)$	$SO^6U = SO^4(UO^2)$
Azotate d'uranyle........	$AzO^5(U^2O^2)O$	$AzO^3(UO)$	$Az^2O^8U = (AzO^3)^2UO^2$
Uranate de potasse.......	U^2O^3,KO	$2(U^2O^3)K^2O$	$2(UO^3)K^2O$

MÉTALLURGIE DE L'URANIUM

§ 110. — MINERAIS

L'uranium est un métal peu répandu dans la nature, et son principal minerai est la *pechblende*, que l'on trouve en quantité assez notable à Joachimsthal et à Georgenstadt en Bohême, à Vale en Norwège, etc. ; viennent ensuite l'*uranite* ou *autunite*, trouvée près d'Autun, et un certain nombre de combinaisons qui, très peu abondantes, sont des minéraux uranifères plutôt que des minerais. Les substances naturelles renfermant de l'uranium comme partie constituante sont :

Oxydes......... La *pechblende* et ses variétés, *gummite*, *uranite* (§ 67).

Sulfates....... La *johannite*, La *zippéite* } sulfates hydratés (§ 26).
L'*uraconise*, La *voglianite*, L'*uranochalcite* } sous-sulfates (§ 26).
La *medjidite :* sulfate double d'uranium et de chaux (§ 26).
L'*uranochalcolite :* sulfate double d'uranium et de cuivre (§ 26).

Phosphates.. La *chalcolite*, *torbérite* ou *uranophyllite :* phosphate double d'uranium et de cuivre (§ 31).
L'*uranite* ou *autunite :* phosphate double d'uranium et de chaux (§ 31).

Arséniates.... La *traegérite* : arséniate d'uranium (§ 32).
La *zeunérite :* arséniate double d'uranium et de cuivre (§ 32).
L'*uranospinite :* arséniate double d'uranium et de chaux (§ 32).
La *walpurgine :* arséniate double d'uranium et de bismuth (§ 32).

Carbonates... La *liebigite :* carbonate d'uranium et de chaux (§ 36).
La *voglite :* carbonate triple d'uranium, de chaux et de cuivre (§ 36).

Silicates...... L'*uranophane*, L'*uranolithe*, L'*uranothorite* } silicates complexes (§ 37).

Uranates..... L'*uranosphérite* : uranate de bismuth (§ 64).

A ces minéraux il convient d'en ajouter quelques autres dont l'uranium n'est pas l'élément principal, mais qui en renferment une quantité plus ou moins notable ; ce sont :

La samarskite, matière très complexe, qu'on peut envisager comme un *niobate* multiple d'*uranium*, de *fer*, de *cérium* et d'*yttria*, avec de nombreuses substances étrangères ; la samarskite contient jusqu'à 16 centièmes d'uranium ; celle de Miask (Sibérie) en renferme 11,6 pour 100.

La samarskite se rencontre rarement en cristaux isolés, elle se trouve le plus souvent en grains cristallins d'un noir velouté dans les roches granitoïdes de Sibérie et de la Caroline du Nord. Les cristaux dérivent d'un prisme droit à base rhombe, dont l'angle est de 135 à 136 degrés; sa densité varie de 5,6 à 5,75, sa dureté de 5,5 à 6 ; cette substance se dissout, difficilement mais, totalement, dans l'acide chlorhydrique en donnant une liqueur verte ; au chalumeau elle fond difficilement sur les bords en un verre noir; ses solutions présentent les réactions caractéristiques du niobium.

L'euxénite. — *Niobo-titanate* hydraté d'*yttria* et d'*uranium* contenant de nombreuses substances étrangères, telles que le *fer*, le *cérium*, la *magnésie*, l'*alumine*, la *chaux*, etc...; l'euxénite se présente quelquefois cristallisée en prismes droits à base rhombe, le plus souvent elle est en masses noires vitreuses à cassure conchoïde ; sa dureté est 6,5, sa densité varie entre 4,6 et 4,9. Cette substance inattaquable par l'acide chlorhydrique est infusible au chalumeau.

L'yttrotantalite. — *Tantalate* d'*yttria*, de *chaux*, de *fer* et d'*uranium*. Ce minéral contient bien moins d'uranium que les précédents; sa densité varie de 5,4 à 5,9; sa dureté est 5,5 environ. Il se présente très rarement en cristaux tabulaires, dérivant d'un prisme droit rhomboïdal de 123°10′, aplati parallèlement à g^1; il affecte plus ordinairement l'apparence de masses plus ou moins foncées, d'un éclat vitreux. On le rencontre à Finbo et à Brodbo, près de Fahlun en Suède, avec des grenats et des micas ; à Ytterby dans un feldspath rouge.

Les acides ne l'attaquent pas ; il est infusible au chalumeau, mais à haute température il devient blanc en dégageant des traces de fluorures volatils. Fondu avec du bisulfate de potasse, il est attaqué, et le résidu, repris par l'eau, donne une solution qui présente les caractères de l'acide tantalique. Certaines variétés sont riches en uranium, d'autres n'en renferment que très peu.

La polycrase. — *Niobo-titanate* de *fer*, d'*yttria*, de *protoxyde de cérium*

et d'*uranium* contenant en outre de la *zircone*, de l'*alumine* et des traces de *magnésie* et de *chaux*. Ce minéral cristallise en prisme droit à base rhombe; il forme de longs cristaux d'un noir brun à cassure conchoïde, dont la densité varie de 5,09 à 5,12; sa dureté est 5,5, on peut le réduire en une poussière gris brun. Il décrépite quand on le chauffe en perdant une très petite quantité d'eau; fortement chauffé, il devient incandescent et gris brunâtre, mais il ne fond pas. L'acide sulfurique concentré l'attaque à l'ébullition.

Cette matière a été rencontrée dans le granit des mines d'Hitteroë avec de la gadolinite et de l'orthite.

On trouve enfin de très petites quantités d'uranium dans un certain nombre de minéraux, *pyrochlore*, *cérite*, *pyrrhite*, etc...

TRAITEMENT DES MINERAIS URANIFÈRES

Tous ces minerais étant des matières rares, à l'exception de la pechblende, c'est de cette dernière qu'on extrait ordinairement l'uranium ; on peut y arriver à l'aide de plusieurs procédés, dont voici les principaux :

§ 111. — TRAITEMENT DE LA PECHBLENDE

Méthode d'Arfwedson. — Le minéral finement pulvérisé est traité par l'eau régale, il reste une gangue insoluble et un dépôt de soufre ; on évapore la liqueur pour chasser l'excès d'acide et on étend d'eau. Le liquide refroidi est saturé d'hydrogène sulfuré et abandonné dans un vase fermé à 40 ou à 50 degrés (il est bon avant cette opération de traiter la solution par l'acide sulfureux de manière à transformer l'acide arsénique en acide arsénieux); l'*arsenic*, le *plomb*, le *bismuth*, étant précipités à l'état de sulfures, on filtre la liqueur, on chasse l'excès d'acide sulfhydrique par l'ébullition et on ajoute de l'ammoniaque concentrée. Le précipité ainsi obtenu est lavé, puis traité par un excès de carbonate d'ammoniaque qui le dissout en laissant du *sesquioxyde de fer* comme résidu, enfin on filtre et on fait bouillir, de manière à chasser complètement l'ammoniaque; tout l'uranium se sépare à l'état de sesquioxyde impur, qu'on lave et qu'on dessèche.

Cette matière sèche est calcinée dans un creuset de platine pour transformer l'uranium en oxyde vert ; au contraire les uranates de *chaux*, de *zinc*, de *nickel* et de *cobalt* qui s'y trouvent mélangés ne sont pas décomposés par la chaleur, et comme ils sont solubles dans l'acide chlorhydrique étendu qui n'attaque qu'à peine l'oxyde vert, on les enlève à l'aide de ce réactif; l'oxyde vert est alors lavé, puis desséché, et se trouve sensiblement pur.

Méthode de M. Péligot. — La pechblende finement pulvérisée est lavée à l'eau, et la matière plusieurs fois décantée, de manière à en séparer les parties les plus légères, qui sont argileuses.

On la traite alors par de l'acide azotique ordinaire, qui la dissout aisément et après avoir évaporé presque à sec on reprend par l'eau froide ; il reste un résidu rouge-brique formé de *sulfate de plomb*, de *sesquioxyde de fer* et d'*arséniate de fer ;* la liqueur filtrée est jaune verdâtre, on la concentre à chaud, et elle donne par refroidissement une masse rayonnée, confuse, de cristaux d'azotate d'uranyle imprégnés d'eau mère sirupeuse ; on égoutte ces cristaux et on les purifie en les faisant cristalliser une seconde fois.

On obtient ainsi des prismes allongés, isolés, qu'on égoutte et qu'on introduit avec de l'éther dans un flacon à large ouverture, bouché à l'émeri. Ils se dissolvent et la liqueur se sépare en deux couches ; la supérieure est une solution éthérée d'azotate d'uranyle qu'on évapore à l'air libre, le résidu repris par l'eau chaude donne une liqueur de laquelle se séparent des cristaux jaunes d'une transparence, d'une régularité et d'un volume remarquables. — Les eaux mères de ces opérations sont réunies ensembles, elles contiennent encore de l'azotate d'uranyle mêlé à des azotates et à des arséniates de *cuivre*, de *plomb*, de *fer*.

On les étend d'eau et on y dirige un courant d'acide sulfhydrique qui précipite le *cuivre*, le *plomb* et l'*arsenic*. On filtre et on évapore presque à sec ; le résidu repris par l'eau froide laisse un dépôt ferrugineux insoluble, et la liqueur évaporée donne des cristaux d'azotate d'uranyle qu'on purifie par l'éther.

Méthode d'Ebelmen. — La pechblende pulvérisée est traitée par de l'acide chlorhydrique faible qui enlève les carbonates, lavée à l'eau bouillante, puis calcinée au rouge avec du charbon, opération qui la débarrasse d'une partie du *soufre* et de l'*arsenic ;* la masse refroidie est traitée par de l'acide chlorhydrique concentré qui dissout du fer, du plomb et du cuivre sans toucher à l'uranium que le charbon a réduit à l'état de protoxyde ; enfin le résidu bien lavé est soumis à un grillage qui chasse le reste du soufre et une quantité nouvelle d'*arsenic.*

La matière grillée est alors attaquée par l'acide nitrique qui dissout l'uranium avec du *plomb*, du *fer*, de l'*arsenic*, du *cuivre* et de l'*antimoine ;* on filtre, on évapore presque à sec, on reprend par l'eau bouillante, et celle-ci laisse un résidu insoluble d'*arséniate de sesquioxyde de fer ;* la liqueur bouillie avec de l'acide sulfureux, pour réduire l'acide arsénique, est sursaturée d'hydrogène sulfuré qui précipite l'*arsenic*, le *plomb* et le *cuivre* qu'elle pouvait contenir encore ; elle ne retient plus alors qu'un peu de *fer* comme impureté. On la concentre, ce qui détermine la séparation de traces de *fer ;* par refroidissement on obtient une abondante cristallisation de nitrate d'uranyle facile à séparer de l'eau mère, et qu'on purifie en le faisant cristalliser une seconde fois.

Les eaux mères sont additionnées de quelques gouttes d'ammoniaque quiprécipitent les dernières traces de *sesquioxyde de fer* et d'*alumine*, filtrées et précipitées par un excès d'ammoniaque ; on obtient ainsi de l'uranate ammoniacal mêlé avec de faibles quantités d'*uranates de chaux*, de *magnésie* et de *manganèse ;* le précipité bien lavé et séché est calciné, puis mis en digestion avec de l'acide chlorhydrique faible ; celui-ci dissout les matières étrangères avec un peu d'uranium, et laisse de l'oxyde vert à l'état de pureté.

Méthode d'Anthon. — La pechblende finement pulvérisée, puis grillée est traitée par une eau régale formée de 3 parties d'acide chlorhydrique pour 1 d'acide azotique; on dessèche le produit de l'attaque pour se débarrasser de l'excès d'acide, on reprend par l'eau, et la liqueur filtrée est amenée par concentration à marquer 8 à 10 degrés Baumé. On lui ajoute alors un léger excès de carbonate de soude, et on la fait bouillir; il se précipite un mélange d'oxydes et de carbonates, tandis que le carbonate double d'uranyle et de soude qui est soluble peut être séparé par filtration. Le résidu est bouilli avec du carbonate de soude pour en retirer l'uranium qu'il peut encore retenir, et la solution filtrée réunie à la première; ces solutions concentrées, déposent le carbonate double d'uranyle et de sodium sous la forme d'une poudre cristalline jaune-citron. On la redissout dans l'eau, on ajoute à la liqueur du sel ammoniac, et on fait bouillir tant qu'il se dégage du carbonate d'ammoniaque; tout l'uranium se précipite à l'état d'uranate ammoniacal, qui, bien lavé, séché et calciné, laisse de l'oxyde vert d'uranium.

Méthode de Kessler. — C'est une modification de la précédente; la pechblende est traitée par de l'acide azotique, le résidu repris par de l'eau, et dans la liqueur maintenue à 30 degrés, on fait passer un courant d'acide sulfhydrique qui réduit l'acide arséuique et précipite l'*arsenic*, le *cuivre* et le *plomb*. La liqueur filtrée est oxydée à chaud par du chlore ou de l'acide nitrique, additionnée d'acide tartrique et d'ammoniaque, puis de bicarbonate de soude saturé d'acide carbonique; on y fait alors passer rapidement de l'hydrogène sulfuré qui précipite des *sulfures de fer, zinc, nickel, cobalt*, tandis que l'uranium reste en dissolution; on filtre, on lave le résidu avec une solution de bicarbonate de soude saturée d'acides carbonique et sulfhydrique, et la liqueur évaporée à sec, puis grillée, donne de l'oxyde d'uranium.

Il faut avoir soin, tant que l'hydrogène sulfuré passe, de maintenir la liqueur saturée d'acide carbonique qui empêche l'uranium de se sulfurer, et les sulfures métalliques de former des sulfosels verts qui passent à travers les filtres.

Méthode de Wöhler. — La pechblende finement pulvérisée, est traitée par de l'acide sulfurique de concentration moyenne, et l'on ajoute peu à peu de l'acide nitrique jusqu'à ce que la partie non dissoute soit transformée en poudre blanche; on chasse par évaporation la majeure partie de l'acide sulfurique, on reprend le résidu par une grande quantité d'eau, et la liqueur est séparée par le filtre d'un mélange insoluble de *sulfate de plomb, silice, sulfate basique* et *arséniate de bismuth*. La liqueur filtrée, portée à 60 degrés, est traversée par un courant d'acide sulfhydrique, puis on la laisse refroidir; on l'introduit alors dans un vase fermé après l'avoir de nouveau saturée d'acide sulfhydrique, et on la laisse reposer vingt-quatre heures, après lesquelles on la chauffe pour chasser l'excès d'hydrogène sulfuré, enfin on la sépare à l'aide du filtre des *sulfures d'arsenic, d'antimoine*, de *cuivre*, de *plomb* et de *bismuth*.

On fait bouillir cette dissolution avec un peu d'acide azotique fumant jusqu'à ce qu'elle soit devenue jaune pur, et on lui ajoute un excès d'ammoniaque qui précipite de l'uranate d'ammoniaque, du sesquioxyde de fer et de petites quan-

tités de nickel, cobalt, zinc, chaux et magnésie. Le précipité est lavé, puis on le fait digérer à chaud avec une solution concentrée de carbonate d'ammoniaque contenant un excès d'ammoniaque jusqu'à ce qu'il ait pris la teinte du sesquioxyde de fer; on filtre alors rapidement la liqueur chaude, et on lave le résidu d'oxyde de fer contenant de l'uranium sans réunir les eaux de lavage à la première liqueur; celle-ci, qui est jaune ou légèrement colorée en rose par du cobalt, est concentrée, et par refroidissement elle dépose des cristaux jaunes de carbonate d'uranyle et d'ammoniaque qui, lavés à l'eau froide et calcinés, donnent de l'oxyde vert d'uranium pur.

Les eaux mères, réunies aux eaux de lavage, sont additionnées de sulfhydrate d'ammoniaque qu'on y verse avec précaution, tant qu'il se forme un précipité brun noirâtre que l'on filtre immédiatement, et qui consiste en *sulfures de cobalt*, de *nickel* et de *zinc*, enfin la liqueur filtrée est portée à l'ébullition. Le carbonate d'ammoniaque se dégage et de l'uranate d'ammoniaque se précipite; on le met sur un filtre et on le lave à l'eau pure, puis, quand la liqueur commence à passer trouble, avec du sel ammoniac; on le calcine enfin, et il laisse de l'oxyde vert qu'on débarrasse de traces de chaux et de magnésie en le faisant digérer avec de l'acide chlorhydrique étendu.

Le sesquioxyde de fer primitivement séparé retient un peu d'uranium. Pour le lui enlever, on le dissout dans la moindre quantité possible d'acide chlorhydrique, on neutralise la solution par du carbonate d'ammoniaque et on la verse goutte à goutte, en agitant constamment, dans un mélange de sulfhydrate et de carbonate d'ammoniaque; tout le fer se sépare à l'état de sulfure, l'uranium reste dans la liqueur, et quand on la fait bouillir il se dépose à l'état d'uranate d'ammoniaque, qu'on n'a plus qu'à calciner pour le transformer en oxyde vert.

§ 112. — TRAITEMENT DE L'URANITE

On dissout l'uranite dans l'acide nitrique, et, après avoir séparé la gangue par décantation, on ajoute à la liqueur claire de l'ammoniaque, puis un léger excès d'acide acétique; tout l'acide phosphorique se précipite avec l'uranium. Le précipité lavé est dissous dans un excès de carbonate de soude, et l'on ajoute à la solution du sulfate de magnésie, qui précipite l'acide phosphorique; on filtre, on évapore à sec, on dissout le résidu dans l'acide chlorhydrique et on sature la liqueur avec de l'ammoniaque qui précipite tout l'uranium à l'état d'uranate ammoniacal; celui-ci, lavé, séché et calciné, donne de l'oxyde vert d'uranium.

§ 113. — ESSAI DES PECHBLENDES ET AUTRES MINERAIS D'URANIUM

On traite par l'acide nitrique un certain poids du minerai préalablement réduit en poudre fine, en ayant soin de ne mettre l'acide qu'en très faible excès; on étend d'eau, et sans filtrer la liqueur, on la sursature avec du carbonate de

soude. On fait bouillir afin de compléter la dissolution de l'uranium et la décomposition des bicarbonates de fer, chaux, etc..., qui se déposent à l'état de carbonates neutres. On filtre, on lave le résidu à l'eau bouillante, et à la solution on ajoute un excès de soude qui précipite tout l'uranium sous la forme d'uranate de soude, jaune orangé. Cet uranate est sommairement lavé et séché; on le détache du filtre qu'on brûle à part, on calcine les cendres avec l'uranate dans un creuset de platine, enfin le résidu est délayé dans l'eau chaude, bien lavé, filtré, calciné et pesé; il est constitué par de l'uranate de soude 2 (U^2O^3),NaO dont le poids permet de calculer celui de l'oxyde vert d'uranium d'après lequel on estime la valeur du minerai : 100 parties d'uranate de soude correspondent à 83 d'oxyde vert (Patera).

CARACTÈRES ANALYTIQUES DES COMPOSÉS DE L'URANIUM

RÉACTIONS PAR VOIE HUMIDE

§ 114. — DISSOLUTIONS DE PROTOXYDE D'URANIUM

Les solutions de protoxyde d'uranium sont vertes; elles s'oxydent à l'air, ou quand on les chauffe avec de l'acide nitrique en devenant jaunes; elles réduisent les sels d'or et d'argent; elles donnent lieu aux réactions suivantes :

Alcalis et ammoniaque. — Précipité gélatineux brun rougeâtre d'hydrate de protoxyde d'uranium.

Carbonates alcalins. — Précipités verts de sous-sels, accompagnés d'un dégagement d'acide carbonique.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité vert, semblable à celui que donnent les carbonates alcalins, soluble dans un excès de réactif.

Acide oxalique. — Précipité gris vert d'oxalate de protoxyde d'uranium.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité noir dans les solutions neutres.

Acide sulfhydrique. — Rien dans les solutions neutres.

Phosphate de soude. — Précipité vert gélatineux.

§ 115. — DISSOLUTIONS DE SESQUIOXYDE D'URANIUM

Les sels d'uranyle donnent des dissolutions jaunes à réaction acide ; ils sont

jaunes avec une nuance verte, et un dichroïsme particulier très marqué. Certains d'entre eux sont solubles dans l'alcool et dans l'éther; ces dissolutions s'altèrent quand on les expose à la lumière solaire, se colorent en vert et donnent naissance à un précipité verdâtre.

Potasse et soude. — Précipité jaune d'uranate alcalin insoluble dans un excès de réactif, soluble dans les carbonates alcalins et ne se décomposant pas par la chaleur.

Cette réaction est très sensible et se manifeste même dans des liqueurs où la teinte jaune n'est plus perceptible. Ainsi le carbonate double d'uranyle et de potasse a un pouvoir colorant considérable. Une partie de ce sel dans 2664 d'eau lui donne encore une coloration très appréciable, et cette liqueur additionnée de potasse devient fortement opaline au bout de quelques minutes; elle dépose après une demi-heure de repos des flocons jaune orangé d'uranate de potasse, caractéristiques de l'uranium. Avec 1 partie de sel et 5328 d'eau on observe encore une coloration jaune très faible; elle n'est plus appréciable avec une partie de carbonate double pour 10656 d'eau, mais la potasse rend encore cette dernière liqueur sensiblement opaline au bout d'une demi-heure, et après un repos de quelques heures, on observe la formation d'un dépôt floconneux jaune orangé parfaitement reconnaissable; l'uranate de potasse permet donc de déceler l'uranium dans une liqueur qui en renferme moins de 1/20000 de son poids.

Ammoniaque. — Précipité jaune d'uranate d'ammoniaque, insoluble dans un excès de réactif, soluble dans le carbonate d'ammoniaque, se décomposant par la calcination en laissant de l'oxyde vert d'uranium.

Carbonates alcalins. — Précipité jaune, soluble dans un excès de réactif.

Carbonate d'ammoniaque. — Précipité jaune, soluble dans un excès de réactif en formant une liqueur jaune qui donne, quand on la fait bouillir, un dépôt jaune d'uranate d'ammoniaque.

Bicarbonates alcalins. — Précipité jaune, soluble dans un excès de réactif.

Hydrogène sulfuré. — Pas de précipité, mais il réduit le sel jaune et le change en sel vert.

Sulfhydrate d'ammoniaque. — Précipité brun foncé ne se dissolvant pas dans un excès de réactif.

Phosphate de soude. — Précipité jaune clair dans les liqueurs neutres; ce précipité est insoluble dans l'acide acétique et très peu soluble dans les acides étendus.

Cyanure de potassium. — Précipité jaune, soluble dans un excès de réactif.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité rouge brun foncé. Cette réaction ne se produit pas dans une liqueur qui contient de l'oxalate d'ammoniaque.

RÉACTIONS PAR VOIE SÈCHE

Sel de phosphore. — Les composés d'uranium sont solubles dans le sel de phosphore fondu ; à la flamme oxydante ils donnent une perle jaune clair qui devient jaune verdâtre en refroidissant. Au feu réducteur on obtient une perle verte, dont la couleur s'accentue par le refroidissement.

Borax. — Perle jaune pur dans la flamme oxydante ; s'il y a excès d'oxyde, elle devient jaune d'émail par une insufflation intermittente. Au feu réducteur, perle verte.

Soude. — La soude sur le charbon ne dissout pas les oxydes d'uranium ; ils ne sont pas réduits dans ces circonstances.

Carbonate de soude. — Même réaction qu'avec la soude.

Flamme. — Rien de caractéristique ; certains minéraux uranifères colorent la flamme, mais c'est à cause des substances étrangères qu'ils contiennent ; ainsi ceux qui renferment du cuivre la colorent en vert. Les oxydes d'uranium sont infusibles au chalumeau.

Les composés d'uranium donnent des spectres d'absorption caractéristiques (§ 121).

DOSAGE ET SÉPARATION DE L'URANIUM

§ 116. — DOSAGE DE L'URANIUM

Dosage à l'état d'oxyde vert. — Le sesquioxyde d'uranium est complètement précipité de ses dissolutions par l'ammoniaque sous la forme d'un précipité jaune d'uranate d'ammoniaque qu'il ne faut pas laver à l'eau pure, car bientôt celle-ci passe à travers le filtre, laiteuse et jaunâtre, en entraînant de l'uranium avec elle ; on évite cet inconvénient en employant pour le lavage une solution de chlorhydrate d'ammoniaque ; on l'évite mieux encore en précipitant le sesquioxyde d'uranium par l'ammoniaque dans une liqueur bouillante, et maintenant quelque temps le liquide en ébullition, en ayant soin de renouveler l'ammoniaque et l'eau à mesure qu'elles s'évaporent. On filtre la liqueur chaude, puis on lave le précipité avec de l'eau chaude chargée d'ammoniaque étendue.

Une fois le précipité bien lavé, on le sèche et on le calcine ; il perd de l'eau et de l'ammoniaque et se transforme en oxyde vert d'uranium A la fin de l'opération on ajoute dans le creuset des petits morceaux de carbonate d'ammoniaque pour le cas où la solution primitive aurai renfermé de l'acide sulfu-

rique, car alors une petite quantité de cet acide aurait pu rester dans le précipité d'uranate.

Si la liqueur de laquelle on précipite l'uranium contient beaucoup d'alcalis, ou d'oxydes alcalino-terreux, il peut y en avoir d'entraînés avec l'uranate ammoniacal; dans ce cas le précipité calciné contient par places des uranates qui lui donnent une coloration orange. S'il en est ainsi, on redissout le précipité, dans l'acide chlorhydrique, avant de le calciner, et on précipite une seconde fois par l'ammoniaque; les oxydes étrangers restent en dissolution.

L'oxyde vert d'uranium étant décomposable par la chaleur, le résidu de la calcination de l'uranate d'ammoniaque peut contenir de l'oxyde noir U^4O^5 en quantité variable. On aurait de l'oxyde vert pur, U^3O^4, en effectuant la calcination dans un courant d'oxygène, mais on peut opérer plus simplement: l'uranate est calciné au contact de l'air dans un creuset de platine; on le ferme avec son couvercle quand la calcination est terminée et qu'il est encore rouge, puis on le laisse refroidir; la matière ainsi obtenue correspond sensiblement à la composition U^3O^4.

Dosage à l'état de protoxyde d'uranium. — On obtient cependant des résultats plus exacts en amenant l'uranium à l'état de protoxyde. Pour cela, après avoir opéré comme on vient de le dire, et obtenu de l'oxyde vert d'uranium, on le pèse, puis on le place dans une nacelle de platine qu'on introduit dans un tube de verre, et on fait passer dans ce dernier un courant d'hydrogène. Quand l'air est chassé complètement, on chauffe la nacelle, et l'oxyde vert, réduit par l'hydrogène, se change en protoxyde, qu'on laisse refroidir dans le courant gazeux; il faut chauffer assez fortement, sans quoi le protoxyde formé pourrait être pyrophorique, mais en prenant cette précaution, il est inaltérable à la température ordinaire par l'oxygène atmosphérique, et l'opération s'effectue sans aucune difficulté.

Dosage à l'état de sulfure. — D'après H. Rose, on peut précipiter complètement l'uranium de ses dissolutions acides en leur ajoutant du sulfhydrate d'ammoniaque après les avoir rendues ammoniacales; il n'y a aucun inconvénient à ce que la liqueur renferme des sels ammoniacaux, mais elle ne doit contenir ni carbonate d'ammoniaque, ni carbonates alcalins. En général le précipité est noir, quelquefois il est brun rouge, et cela arrive quand le sulfure alcalin a été mis en grand excès, on filtre le précipité, on le lave avec de l'eau chargée de sulfhydrate d'ammoniaque, on le sèche et on le grille pour chasser le soufre qu'il contient; enfin le produit grillé est calciné fortement dans l'hydrogène, refroidi dans ce gaz, et pesé à l'état de protoxyde d'uranium.

Si la liqueur renfermait une quantité notable de sels alcalins ou alcalino-terreux, le précipité, et par suite le protoxyde, en retiendraient toujours une petite quantité.

Dosage à l'état de phosphate. — On sature par l'ammoniaque la liqueur qui contient le sesquioxyde d'uranium à doser, on la rend acide par de l'acide acétique, et on ajoute un léger excès de phosphate de soude; il se forme un pré-

cipité de phosphate d'uranyle qu'on laisse déposer à chaud et qu'on lave par décantation avec de l'eau bouillante. Comme après deux ou trois décantations la liqueur devient laiteuse et que le précipité se dépose mal, on lui ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque grâce auquel il se rassemble de nouveau très bien, on le jette sur un filtre, et on achève le lavage avec de l'eau bouillante chargée de sel ammoniac sans lequel le phosphate traverserait les pores du papier. Le lavage une fois terminé, on sèche le filtre à l'étuve, on en détache le phosphate, enfin on le calcine dans un creuset de platine avec les cendres du filtre qui a été brûlé séparément. Le précipité est devenu verdâtre après sa calcination par suite d'une réduction toute superficielle, qui n'a pas d'influence sur le résultat : c'est du phosphate d'uranyle dont le poids, multiplié par 0,8023, donne celui du sesquioxyde d'uranium (Pisani).

D'après Kitchin, il est bon que la liqueur ne renferme que peu d'acide acétique libre, car l'eau chargée d'acide acétique en dissout 1/67 000ᵉ, et l'acétate d'ammoniaque en dissout 1/50 000ᵉ ; il recommande l'eau chargée d'un mélange d'acide acétique et d'acétate d'ammoniaque qui n'en dissout que 1/33 0000ᵉ.

Dosage volumétrique de l'uranium. — Le phosphate acide de sesquioxyde de manganèse donne, dans les solutions acides d'acétate d'uranyle et d'ammoniaque, un précipité insoluble de phosphate double d'uranyle et d'ammoniaque d'un blanc légèrement jaunâtre. Dès que tout l'uranium est précipité, il se forme du phosphate basique de manganèse, dont la couleur nettement rose jaunâtre est facile à percevoir.

On dissout dans l'acide azotique ou dans l'eau régale 1 gramme ou 1gr,5 de la matière à analyser, et on sursature la liqueur avec du carbonate d'ammoniaque, de manière à redissoudre totalement l'oxyde uranique et à le séparer de la majeure partie des oxydes étrangers ; la liqueur, filtrée et bouillie, donne un dépôt de sesquioxyde d'uranium que l'on transforme en acétate. On verse la solution d'acétate d'urane dans un vase gradué, on l'étend d'eau, de manière à en faire un litre, et on titre cette liqueur avec une solution de phosphate acide de manganèse de titre connu ; ce titre est d'ailleurs facile à déterminer à l'aide d'une solution normale d'acétate d'uranyle en contenant par litre un poids bien déterminé (Guyard).

Dosage du protoxyde d'uranium. — Quand une liqueur renferme du protoxyde d'uranium, il n'y a rien de mieux à faire que de la porter à l'ébullition après lui avoir ajouté de l'acide nitrique ; tout l'uranium passe à l'état de sesquioxyde, et on précipite ce dernier par l'ammoniaque, comme on l'a précédemment indiqué.

§ 117. — SÉPARATION DE L'URANIUM

Séparation d'avec l'acide phosphorique. — 1° On dissout le phosphate uranique dans l'acide chlorhydrique concentré et chaud, on ajoute de l'acide nitrique pour peroxyder le fer s'il y en a, et dans la liqueur chaude on verse un

excès de carbonate de soude; on filtre, et dans la solution claire on précipite l'acide phosphorique par du chlorure ammoniacal de magnésium. Au bout de vingt-quatre heures, on sépare le phosphate ammoniaco-magnésien par le filtre, on rend la liqueur acide avec de l'acide chlorhydrique, on la chauffe, et on y précipite l'uranium par de l'ammoniaque en excès (Reichardt).

2° Après avoir fait déposer le phosphate d'uranyle dans une liqueur acétique, on le lave, on le sèche et on le chauffe dans un courant d'hydrogène pour le transformer en phosphate vert; on dissout ce dernier dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, et, en étendant la solution avec de l'eau, il se reprécipite une masse volumineuse semblable, sauf la couleur, à de la silice en gelée. On laisse le précipité se déposer, on le lave par décantation et on le traite par de la potasse qui le décompose entièrement, en donnant du phosphate de potasse, et du protoxyde d'uranium facile à laver. On s'assure que ce dernier ne renferme plus d'acide phosphorique en le dissolvant dans l'acide nitrique et ajoutant à la liqueur un excès d'acétate d'ammoniaque; ordinairement il se dépose une très faible quantité de phosphate d'uranyle qu'on sépare par le filtre, tandis que dans la liqueur filtrée on précipite l'uranium à l'état d'uranate d'ammoniaque, qu'il suffit de calciner pour le changer en oxyde vert (Debray).

3° On dissout le phosphate lavé, séché et pesé, dans de l'acide azotique; d'autre part, on pèse la moitié de son poids d'étain pur, on en ajoute les 9 dixièmes à la solution nitrique, et on chauffe pour le transformer en acide stannique; on filtre et on essaye la solution claire par l'ammoniaque. Si elle donne un précipité non entièrement soluble dans l'acide acétique, on lui ajoute de l'acide nitrique et on la fait chauffer avec le reste de l'étain. Le précipité contient tout l'acide phosphorique combiné à de l'acide stannique, et seulement des traces d'uranium. La liqueur filtrée, étendue d'eau, est traitée par l'acide sulfhydrique qui précipite un peu d'étain, bouillie, puis saturée d'ammoniaque, qui précipite l'uranium à l'état d'uranate ammoniacal (Heintz).

Séparation d'avec les alcalis. — On mélange les uranates alcalins avec du chlorhydrate d'ammoniaque distillé en excès, on place la matière dans une nacelle de platine, et le tout dans un tube de verre traversé par un courant d'hydrogène sec. Une fois l'air chassé, on chauffe le tube et la nacelle au rouge, du chlorhydrate d'ammoniaque se volatilise, et il reste un mélange de chlorure alcalin fondu et de protoxyde d'uranium; la nacelle retirée du tube après refroidissement est plongée dans l'eau qui dissout les chlorures alcalins tandis que le protoxyde d'uranium reste; on le filtre, et on le pèse après l'avoir lavé et séché. Dans la liqueur filtrée on dose les alcalis par les procédés ordinaires.

Séparation d'avec les métaux alcalino-terreux. — On peut opérer exactement comme il vient d'être dit pour les oxydes alcalins.

On peut aussi dissoudre la matière dans le moins d'acide chlorhydrique possible, étendre d'eau et ajouter de l'acide sulfurique; on amène doucement presque à sec et on reprend par un mélange d'eau et d'alcool qui laisse insolubles les sulfates de baryte, de strontiane et de chaux. La liqueur filtrée renferme l'uranium, que l'on précipite à l'état d'uranate d'ammoniaque.

Séparation d'avec la magnésie. — On ajoute du sel ammoniac à la dissolution des deux oxydes, on fait bouillir, on sature la liqueur bouillante par de l'ammoniaque et on continue l'ébullition jusqu'à ce que l'excès de ce réactif soit presque entièrement chassé; après avoir filtré la liqueur chaude, on lave l'uranate d'ammoniaque avec de l'eau chaude ammoniacale ou avec une solution de sel ammoniac. Le précipité lavé et séché est calciné dans l'hydrogène, qui le transforme en protoxyde d'uranium.

Séparation d'avec les oxydes de nickel, cobalt, zinc, manganèse. — 1° On rend la solution faiblement acide par de l'acide nitrique et on la fait bouillir pour peroxyder complètement l'uranium; on étend d'eau, on ajoute un excès de carbonate de baryte précipité, et on laisse digérer le mélange pendant quelques heures à la température ordinaire; tous les oxydes restent en dissolution, sauf celui d'uranium. Le précipité bien lavé est dissous dans l'acide chlorhydrique étendu, on précipite la baryte par de l'acide sulfurique, et dans la liqueur filtrée, on dose l'uranium à l'état d'uranate ammoniacal.

2° On précipite le mélange par un excès de potasse caustique, on lave le précipité ainsi obtenu, puis on le fait digérer avec une dissolution saturée de bicarbonate depotasse. Celle-ci dissout l'uranato de potasse, tandis que les carbonates des autres métaux y sont insolubles, et la liqueur filtrée retient l'uranium; on la rend acide, puis on y précipite l'uranium à l'état d'uranate d'ammoniaque.

3° On additionne la solution d'un excès de carbonate d'ammoniaque mêlé de sulfhydrate; tous les oxydes précipitables par le sulfure d'ammonium se déposent, sauf celui d'uranium, qui se dissout dans le carbonate ammoniacal. On laisse le dépôt se faire tranquillement dans un vase fermé, on le lave par décantation avec de l'eau mélangée de carbonate et de sulfhydrate d'ammoniaque, puis on filtre. La liqueur claire est chauffée doucement pour la débarrasser de la majeure partie du carbonate d'ammoniaque qu'elle contient, additionnée d'acide chlorhydrique qui détruit le sulfhydrate et d'un peu d'acide azotique qui peroxyde tout l'uranium; il ne reste plus qu'à la filtrer, et à y précipiter l'uranium à l'état d'uranate d'ammoniaque; ce dernier, après lavage et dessiccation, sera calciné dans l'hydrogène (H. Rose).

Séparation d'avec l'aluminium. — On précipite les deux oxydes au moyen d'un excès de carbonate d'ammoniaque; comme l'aluminium n'est pas soluble dans un excès de ce réactif, sa séparation d'avec l'oxyde d'uranium ne présente pas de difficultés.

Séparation d'avec le chrome. — On peut opérer comme il vient d'être dit pour l'aluminium.

Un second procédé consiste à faire bouillir avec de la soude la dissolution des deux oxydes, puis à lui ajouter de l'eau de brome qui transforme l'oxyde de chrome en chromate de soude soluble, tandis que l'uranate alcalin reste non dissous et mélangé d'une faible quantité de chromate d'uranyle insoluble. Le précipité est lavé, dissous dans l'acide nitrique, et traité à l'ébullition par une solution de nitrate mercureux; tout le chrome se précipite à l'état de chromate

mercureux cristallin et facile à laver. Il faut avoir soin d'éviter dans la solution du sel de mercure la présence d'azotites, qui, réduisant en partie l'acide chromique, troubleraient la réaction.

Séparation d'avec le fer. — On ajoute à la solution des deux oxydes un excès de carbonate d'ammoniaque, on filtre pour séparer le sesquioxyde de fer, et on a une solution d'uranate d'ammoniaque dans le carbonate d'ammoniaque, mais qui retient un peu de fer; on lui ajoute quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque qui précipite entièrement ce métal à l'état de sulfure sans agir sur l'uranate, on filtre, et la liqueur retient alors tout l'uranium sans traces de fer (Pisani).

2° On fait bouillir la solution qui renferme les deux métaux avec de l'acétate de soude, puis on la maintient longtemps au bain-marie à une température voisine de son ébullition; l'acétate d'uranyle reste inaltéré, tandis que celui de sesquioxyde de fer se décompose, et il se précipite du sesquioxyde entraînant de l'uranium avec lui sous la forme d'une matière cristallisée soluble dans l'eau bouillante; il suffit donc de filtrer la liqueur et de laver le dépôt resté sur le filtre avec de l'eau bouillante, tant que l'eau de lavage précipite par l'ammoniaque. Les eaux de lavages réunies au liquide filtré contiennent tout l'uranium que l'on en retire à l'état d'uranate d'ammoniaque.

Les cristaux peu solubles qui se déposent avec l'oxyde de fer, sont de l'acétate double d'uranyle et de soude $C^4H^3ONaO,C^4H^3O^3(U^2O^2)O$; il ne se dissout que dans vingt-cinq fois son poids d'eau à la température ordinaire (Rheineck).

3° On fait bouillir la solution avec du sulfite d'ammoniaque; ce réactif détermine la formation d'un précipité jaune clair de sulfite d'uranyle qu'on sépare par filtration. Le dépôt est lavé, dissous dans l'acide chlorhydrique, et précipité par un excès d'ammoniaque (Berthier).

4° On amène tout l'uranium à l'état de sesquioxyde en faisant bouillir la liqueur avec un peu d'acide nitrique, et on précipite par l'ammoniaque. Le mélange de sesquioxyde de fer et d'uranate d'ammoniaque qui se forme est facile à laver; on le calcine, on le pèse, on l'introduit dans une nacelle de platine, et on le chauffe de nouveau, mais cette fois dans une atmosphère d'hydrogène, jusqu'à ce qu'il ne perde plus de poids; on obtient ainsi un mélange de protoxyde d'uranium et de fer métallique qu'on traite par de l'acide chlorhydrique étendu de manière à ne dissoudre que le fer, on filtre, le protoxyde d'uranium reste inattaqué; on le lave et on le pèse après l'avoir de nouveau calciné dans l'hydrogène (H. Rose).

5° Après avoir obtenu comme il vient d'être dit un mélange de fer et de protoxyde d'uranium, on substitue à l'hydrogène un courant d'acide chlorhydrique sec et on chauffe au rouge; le fer est entièrement entraîné sous la forme de protochlorure qui se volatilise et va se déposer dans les parties froides du tube. La réaction terminée, on balaye l'acide chlorhydrique par un nouveau courant d'hydrogène, et il ne reste plus qu'à peser le protoxyde d'uranium (Ditte).

EFFETS LUMINEUX RÉSULTANT DE L'ACTION DE LA LUMIÈRE SUR LES SELS D'URANIUM

§ 118. — PHOSPHORESCENCE DES SELS D'URANIUM

Un grand nombre de composés d'uranium jouissent de la propriété de présenter des effets de persistance d'impressions lumineuses, c'est-à-dire des phénomènes de phosphorescence d'une grande vivacité ; le nitrate d'uranyle, par exemple, offre, quand on l'observe au phosphoroscope, des effets très brillants. Les cristaux de ce sel commencent à devenir visibles dans cet instrument avec une teinte verte très vive, quand l'observateur peut les voir 3 à 4 centièmes de seconde après qu'ils ont subi l'action lumineuse ; ils présentent le maximum d'éclat si le temps écoulé n'est que de 3 à 4 millièmes de seconde. Une solution de nitrate d'uranyle ne donne rien de pareil ; si l'on fait éclater une série d'étincelles électriques dans un tube contenant de l'air raréfié et des tubes fermés pleins de cette solution, la liqueur s'éclaire d'une teinte verte très intense, mais seulement pendant que l'étincelle passe.

Intensité de la lumière émise. — L'intensité de la lumière émise par un sel d'uranyle varie quand celle de la lumière incidente se modifie entre des limites déterminées, mais elle est toujours faible. Ainsi l'éclat de la lumière phosphorescente qu'émet le phosphate d'uranyle excité par les rayons solaires réfléchis, n'est que les 3/2 millionième environ, de l'éclat de la lumière excitatrice ; d'autre part le rapport des intensités de la lumière émise par le nitrate d'uranyle et de la lumière émise par le phosphate double d'urane et de chaux, est égal à 18/21 nombre assez voisin de l'unité.

M. Becquerel a montré que si on appelle : i_t l'intensité de la lumière phosphorescente émise quand il s'est écoulé un intervalle de temps t depuis le moment de l'insolation ; i_0 l'intensité de la lumière phosphorescente émise par le corps quand il a atteint son éclat maximum, au moment où il se trouve subitement placé dans l'obscurité ; la valeur de i_t est représentée d'une manière très satisfaisante par la formule :

$$i_t = i_0\, e^{-at},$$

dans laquelle a est un coefficient constant. On en conclut approximativement que la quantité totale de lumière émise dans le temps t par le corps phosphorescent, quantité qui représente la somme d'énergie qui lui est communiquée par l'agent lumineux, est donnée par l'expression :

$$\int_{t=0}^{t=\infty} i_0\, e^{-at}\, dt = \frac{i_0}{a}.$$

En prenant égale à 100 l'intensité de la lumière émise par le nitrate d'uranyle, l'unité de temps étant un millième de seconde, M. Becquerel a trouvé :

	Valeur de a.	Intensité maximum de la lumière émise au maximum de vitesse du phosphoroscope.	$\frac{i}{a}$
Uranite naturelle	1,497	»	»
Sulfate double de potasse et d'uranyle	1,3869	64,240	46,311
Phosphate double de chaux et d'uranyle	0,8206	138,750	169,083
Chlorure double de potassium et d'uranyle	0,6782	16,950	22,064
Verre d'urane	0,5546	13,587	24,499
Nitrate d'uranyle	0,4207	100,000	237,700
Fluorure double de potassium et d'uranyle	0,3256	68,104	209,165

§ 119. — ÉTUDE DE LA LUMIÈRE ÉMISE PAR LES SELS PHOSPHORESCENTS D'URANIUM

La lumière phosphorescente émise par les sels d'uranium est ordinairement verte et très vive, et il faut en général une vitesse assez grande du phosphoroscope pour obtenir l'éclat maximum ; cette vitesse correspond à une persistance de 3 à 4 millièmes de seconde. La composition de la lumière émise est très remarquable ; en l'analysant avec un prisme de sulfure de carbone, on voit que les spectres des sels d'uranium offrent en général des alternances de bandes brillantes et obscures, disposées par groupes qui se reproduisent avec la même apparence pour chaque substance dans une certaine étendue du spectre lumineux. L'analyse par réfraction de la lumière émise a été faite principalement par M. E. Becquerel, et à l'aide de plusieurs méthodes.

Procédés d'observation. — 1° On emploie un phosphoroscope dont les disques mobiles, à quatre ouvertures, peuvent être animés d'une vitesse de 300 tours par seconde ; le fragment de corps sur lequel on veut opérer est placé au milieu de l'appareil, où il reçoit la lumière solaire réfléchie par un héliostat et concentrée par une lentille. Si la substance n'est pas cristallisée, on la pulvérise, et avec de l'eau et un peu de gomme on en fait adhérer une couche très légère sur une lame de mica qui n'a pas d'action appréciable. L'observateur analyse la lumière émise avec un spectroscope et détermine, par rapport au micromètre lumineux de cet appareil, les positions des bandes brillantes et des plages obscures du spectre de la matière phosphorescente.

Cette méthode est très bonne quand la durée de persistance de la phosphorescence est supérieure à celle du passage d'un intervalle vide à un intervalle plein du disque mobile du phosphoroscope. Quelques sels, comme l'acétate et l'arséniate, exigent une très grande vitesse de rotation des disques pour donner une lumière assez vive, et ont une persistance de moindre durée que les chlorures, sulfates, etc. On peut alors opérer de la manière suivante :

2° Puisque les bandes lumineuses données par ces sels sont en général dans l'orangé, le jaune et le vert, c'est-à-dire correspondent à l'intervalle compris entre les raies B et F du spectre solaire ; puisque d'autre part les rayons qui

agissent sur ces sels sont plus réfrangibles que F et se trouvent dans le bleu, le violet et l'ultra-violet, il est facile d'avoir un écran qui ne laisse passer que ces derniers rayons, lesquels donnent aux sels d'uranium la propriété d'émettre les rayons moins réfrangibles dont on étudie la composition : une solution de nitrate de cuivre ou de sulfate de cuivre ammoniacal est dans ce cas. En recevant un faisceau de rayons solaires sur un écran de verre à faces parallèles contenant une telle dissolution, puis concentrant avec une lentille les rayons transmis, on éclaire vivement les corps, et on peut analyser la lumière émise comme dans la première méthode, car ils deviennent lumineux comme s'ils se trouvaient dans le phosphoroscope.

Les composés d'uranium qui offrent une certaine durée de phosphorescence donnent les mêmes effets avec les deux modes d'observation ; les lignes et les bandes lumineuses sont situées aux mêmes places, la seule différence consiste en ce que la première méthode donne des effets postérieurement à l'action lumineuse et ne s'applique qu'aux corps qui offrent une certaine durée de phosphorescence ; la deuxième donne lieu à l'émission lumineuse pendant l'action des rayons actifs, elle peut même rendre phosphorescents (ou fluorescents, ce qui est la même chose) des corps dont la durée de phosphorescence est très petite, et qui ne se seraient pas vus dans les phosphoroscopes.

Dans ces expériences, la position des bandes brillantes ou obscures données par chaque substance était examinée avec un spectroscope à vision directe assez dispersif pour dédoubler nettement la raie D du spectre solaire ; l'intervalle compris entre C et F était de plus de 100 divisions du micromètre de l'appareil.

La lumière émise par les composés d'uranium est presque entièrement formée de rayons orangés, jaunes et verts ; comme d'autre part les rayons actifs sont en grande partie plus réfrangibles que la raie F, il s'ensuit que lorsqu'on opère avec des rayons bleus et violets, à l'aide de la deuxième méthode, on profite de la plus forte partie de l'action que peuvent exercer les rayons solaires. La réfrangibilité des rayons émis est au plus égale à celle des rayons actifs ; en général, elle est plus faible.

Caractères des spectres de la lumière émise. — Considérons maintenant la lumière émise par un fragment de nitrate d'uranyle. Cette lumière, analysée avec le prisme, montre un spectre formé de lignes brillantes, séparées par des portions obscures. On distinge sept bandes lumineuses, une première, très faible et *rouge* comprise entre B et C ; une seconde, *rouge orangé* un peu plus intense ; une troisième *orangée*, comprise entre C et D et tangente à D ; la quatrième est *jaune verdâtre ;* la cinquième et la sixième *vertes ;* la septième *bleu clair*, tangente à F, correspond à la partie où le vert du spectre solaire finit et où le bleu commence.

Si au lieu de nitrate nous employons du chlorure d'uranyle, nous trouvons encore sept bandes lumineuses, dans le spectre de la lumière émise ; les cinq intermédiaires sont très nettes, la 1re et la 7e le sont moins et plus faibles, mais les bandes lumineuses n'occupent pas les mêmes places que celles du nitrate (fig. 9).

D'une manière générale les sels simples ou doubles d'uranium, capables

d'émettre de la lumière phosphorescente, donnent dans le spectre de cette lumière *sept* bandes lumineuses ou *sept groupes* de bandes lumineuses et

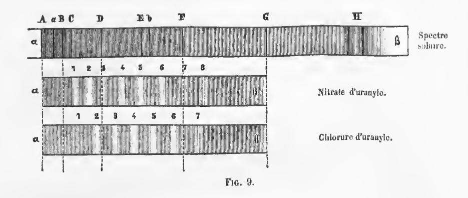


Fig. 9.

obscures, séparés par des intervalles obscurs; ces groupes, ou ces espaces obscurs, ne sont pas aux mêmes places dans les divers spectres fournis par les différents composés uraniques. Chacun des groupes est quelquefois formé par une large bande lumineuse dont les bords ne sont pas nettement terminés

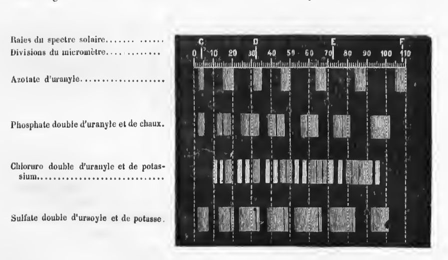


Fig. 10.

(nitrate, sulfate); d'autres fois (acétate, phosphate) les bandes présentent un décroissement moins rapide d'intensité du côté le moins réfrangible; enfin chaque groupe peut se composer de plusieurs bandes lumineuses et de raies noires plus ou moins bieu définies. La figure 10 donnera une idée de la manière dont ces spectres sont constitués.

§ 120. — SPECTRES DE FLUORESCENCE DES PRINCIPAUX COMPOSÉS URANIQUES.

MM. Morton et Bolton ont aussi étudié les spectres de fluorescence d'un grand nombre de composés uraniques; voici les principaux résultats trouvés soit par M. Becquerel, soit par ces savants :

Dans les tableaux qui suivent, les longueurs d'ondes sont exprimées en millionièmes de millimètre, elles correspondent à la partie moyenne de chaque portion caractéristique des divers groupes. Le micromètre de M. Becquerel était tel que la ligne C correspondait à la troisième division, le milieu des raies D à la trente-et-unième, le milieu de la raie verte E entre soixante-dix et soixante et onze, et la raie F à la cent-huitième division. Dans les résultats donnés par MM. Morton et Bolton, l'échelle employée est la division en millimètres dont Bunsen s'est servi dans ses études sur le spectre solaire.

CHLORURE D'URANYLE (Becquerel).

Groupes lumineux.	Micromètre.	λ
1er non visible.		
2e très faible	12 – 18	623,0
3e	22 – 32	595,5
4e lumière continue sans apparence de raies noires	37 – 47,5	568,5
5e lumière continue	52,5 – 65	543,3
6e lumière continue	71 – 84	517,6
7e très faible	91 – 101	498,0

(Voy. fig. 11, n° 1.)

CHLORURE DOUBLE D'URANYLE ET DE POTASSIUM (Becquerel).

Groupes lumineux.		Micromètre.	λ
1er non visible.			
2e		9 – 11	635,5
3e		22 – 24	604,5
4e	1re bande lumineuse	37 – 39	574,5
	1re bande obscure (milieu)	40	571,0
	2e bande lumineuse	41 – 42,5	
	2e bande obscure (milieu)	43,3	566,1
	commencement d'une bande lumineuse	44	
	trace d'une ligne noire	47,5	
	id.	50,5	

5e	1re bande lumineuse	53 – 55	550,0
	1re bande obscure (milieu)	56	547,0
	2e bande lumineuse	57 – 58,5	
	2e bande obscure	59,5	541,7
	commencement d'une bande lumineuse	60,5	
	trace d'une ligne noire	63,5	
	id.	66,5	
6e	1re bande lumineuse	70 – 72,5	525,2
	1re bande obscure (milieu)	73,3	523,0
	2e bande lumineuse	74 – 76,5	
	2e bande obscure	77,3	518,0
	commencement d'une bande lumineuse	78	
	trace d'une raie noire	81,5	
	id.	85	
	id.	88	
7e	1re bande lumineuse très faible	89 – 92	503,0

CHLORURE DOUBLE D'URANYLE ET D'AMMONIUM (Becquerel).

Groupes lumineux.		Micromètre.	λ
1er	non visible.		
2e	très vague.		
3e	1re bande lumineuse	22,5 – 24,5	603,3
4e	1re bande lumineuse	37,5 – 39,5	574,0
	1re bande obscure (milieu)	40,5	570,5
	2e bande lumineuse	41,5 – 43,0	
	2e bande obscure (milieu)	43,8	565,5
	commencement d'une bande lumineuse	44,5	
	trace d'une ligne noire	48	
	id.	51	
5e	1re bande lumineuse	53,5 – 55,5	549,5
	1re bande obscure (milieu)	56,5	546,0
	2e bande lumineuse	57,5 – 59,5	
	2e bande obscure	60,3	540,2
	commencement d'une bande lumineuse	61,0	
	trace d'une ligne noire	64	
	id.	67,5	

6e	1re bande lumineuse	71 / 73	....	524,5
	1re bande obscure	73,8	....	522,0
	2e bande lumineuse	74,5 / 77		
	2e bande obscure	78,0	....	517,0
	commencement d'une bande lumineuse...	79		
	trace d'une ligne noire	82,5		
	id.	86,5		
7e	1re bande lumineuse très faible	89 / 92	....	503,0

(Voy. fig. 11, n° 2.)

SULFATE D'URANYLE (Becquerel).

Groupes lumineux.		Micromètre.		λ
1er	très faible et mal défini	−1 / +3	....	662,0
2e	mal défini	10 / 17	....	626,2
3e	id.	22 / 32	....	595,5
4e	id.	35 / 49	....	569,0
5e	id.	52 / 67	....	541,8
6e	id.	71 / 85	....	517,0
7e	bande lumineuse étendue et faible	91 / 107	....	494,5

SULFATE DOUBLE D'URANYLE ET DE SOUDE (Becquerel).

Groupes lumineux.		Micromètre.		λ
1er	mal défini	−1 / +3	....	662,0
2e	espace très lumineux	11 / 15	....	627,5
3e	id.	25 / 29	....	595,5
4e	id.	41 / 45	....	567,0
5e	id.	58 / 62	....	540,5
6e	id.	77 / 81	....	516,0
7e	faible avec bande obscure au milieu	87 / 104	....	498,5

Les espaces très lumineux sont séparés par des intervalles où la lumière est très faible, mais non obscure.

SULFATE DOUBLE D'URANYLE ET DE POTASSE (Becquerel).

Groupes lumineux.		Micromètre.	λ
1er	mal défini	1,5 — 5,5	654,3
2e	ligne noire	18	615,5
	limite de l'espace brillant	19	
3e	lumière décroissante	23	
	ligne noire	32	586,0
	limite de l'espace brillant	33	
4e	lumière décroissante	37	
	ligne noire	47	560,0
	limite de l'espace brillant	48	
5e	lumière décroissante	53	
	ligne noire	64	535,5
	limite de l'espace brillant	65	
6e	lumière décroissante	70	
	ligne noire	82	512,5
	limite de l'espace brillant	83	
7e	bande lumineuse faible et étendue	91 — 101	

SULFATE DOUBLE D'URANYLE ET D'AMMONIUM (Becquerel).

Groupes lumineux.		Micromètre.	λ
1er	indécis	1 — 5	656,2
2e	lumière décroissante	»	
	ligne noire	17,5	616,8
	limite de l'espace brillant	18,5	
3e	lumière décroissante	23	
	ligne noire	31,5	587,0
	limite de l'espace brillant	32,5	
4e	lumière décroissante	37	
	ligne noire	46,5	561,2
	limite de l'espace brillant	47,5	
5e	lumière décroissante	54	
	ligne noire	63,5	536,0
	limite de l'espace brillant	64,5	
6e	lumière décroissante	69	
	ligne noire	81,5	513,3
	limite de l'espace brillant	82,5	
7e	bande lumineuse faible et étendue	94 — 104	

OXALATE D'URANYLE (Becquerel).

Groupes lumineux.		Micromètre.	λ
1er	non visible.		
2e	espace lumineux	15 / 17	620,5
3e	lumière décroissante	27	
	espace très lumineux	29,5 / 31,5	589,0
4e	lumière décroissante	42,0	
	espace très lumineux	45,5 / 47,5	561,2
5e	lumière décroissante	57	
	espace très lumineux	62,5 / 64,5	536,0
6e	lumière décroissante	77	
	espace très lumineux	81,5 / 83,5	511,7
7e	espace lumineux assez étendu et faible.		

OXALATE D'URANYLE ET D'AMMONIUM (Becquerel).

Groupes lumineux.		Micromètre.	λ
1er	non visible.		
2e	lumière faible et indécise.		
3e	lumière décroissante	»	
	espace très lumineux	28 / 30	591,5
4e	lumière décroissante	41	
	espace très lumineux	43 / 45	565,0
5e	lumière décroissante	58	
	espace très lumineux	60 / 62	539,5
6e	lumière décroissante	75	
	espace très lumineux	78 / 80	516,0
7e	espace lumineux faible	95 / 100	496,0

AZOTATE D'URANYLE (Becquerel).

Groupes lumineux.		Micromètre.	λ
1er	faible et indécis	2,0 / 5,0	654,4
2e	lumière décroissante	»	
	maximum de lumière	15 / 19	618,0
	lumière décroissante	»	

Groupes lumineux.		Micromètre.	λ
3e	lumière décroissante	»	
	maximum de lumière	30 / 34	586,0
	lumière décroissante	»	
4e	lumière décroissante	»	
	maximum de lumière	46 / 51	558,3
	lumière décroissante	»	
5e	lumière décroissante	»	
	maximum de lumière	63 / 69	532,5
	lumière décroissante	»	
6e	lumière décroissante	»	
	maximum de lumière	83 / 89	508,0
	lumière décroissante	»	
7e	faible lumière	104 / 110	486,5

FLUORURE DOUBLE D'URANYLE ET DE POTASSIUM (Becquerel).

Groupes lumineux.		Micromètre.	λ
1er faible	bande brillante la plus lumineuse.	0 / 3	660,5
2e faible	bande brillante la plus lumineuse.	12 / 15	626,2
3e	partie lumineuse avec raies obscures.		
	bande brillante la plus lumineuse	25 / 28	597,0
4e	partie lumineuse avec raies obscures.		
	bande brillante la plus lumineuse	39,5 / 43	570,2
5e	partie lumineuse avec raies obscures.		
	bande brillante la plus lumineuse	55 / 59	545,0
6e	partie lumineuse avec raies obscures.		
	bande brillante la plus lumineuse	72 / 76	521,5
7e très faible	limites très incertaines	86 / 94	503,5

OXYFLUORURES DOUBLES D'URANIUM (Morton et Bolton).

Groupes lumineux		1	2	3	4	5	6	7	8
Oxyfluorures d'uranium et	de potassium	32,4	39,2	46,8	54,7	63,7	72,9	83,4	89,8
	de baryum	32	38,4	46,4	54,2	63,3	72,9	82,7	91,3
	d'ammonium	32	38,4	46,4	54,2	62,8	72	81,4	89,2
	de sodium	30,4	38,8	47,6	57,2	66,1	75	86,4	»

PHOSPHATE D'URANYLE ET DE CHAUX (Becquerel).

Groupes lumineux.		Micromètre.	λ
1er	bande lumineuse — ligne obscure	0	
		2,5	657,[illegible]
		5	
2e	bande lumineuse — ligne obscure	10	
		14,5	624,0
		19	
3e	bande lumineuse — ligne obscure	23,5	
		28,0	593,0
		32,5	
4e	bande lumineuse — ligne obscure	37,5	
		42,5	568,0
		47,5	
5e	bande lumineuse — ligne obscure	53	
		58,5	543,5
		64	
6e	bande lumineuse — ligne obscure	72	
		77	518,3
		82	
7e	bande lumineuse	92 — 102	496,5

CARBONATE D'URANYLE ET D'AMMONIAQUE (Becquerel)..

Groupes lumineux.		Micromètre.	λ
1er et 2e	non visible.		
3e	espace lumineux faible	22 — 26	602,0
4e	lumière décroissante	35	
	partie bien lumineuse	38 — 40	573,5
5e	lumière décroissante	49	
	partie bien lumineuse	53 — 56	549,5
6e	lumière décroissante	65	
	partie bien lumineuse	70 — 73	525,0
7e	lumière faible	84 — 95	504,0

ARSÉNIATE D'URANYLE (BECQUEREL).

Groupes lumineux.		Micromètre.	λ
1er	non visible.		
2e	lumière faible	7 — 11	639,0

Groupes lumineux.	Micromètre.	λ
3e bandes à lumière décroissante	19 / 24	607,7
4e bandes à lumière décroissante	34 / 39	577,7
5e bandes à lumière décroissante	50 / 56	551,5
6e bandes à lumière décroissante	68 / 73	526,6
bandes obscures entre le 6e et 7e groupe.		
7e lumière faible	87 / 91	504,5

ACÉTATE D'URANYLE (BECQUEREL).

Groupes lumineux.	Micromètre.	λ
1er lumière faible	2 / 6	652,5
2e lumière décroissante	»	
2e partie bien lumineuse	15 / 19	618,0
3e lumière décroissante	»	
3e partie bien lumineuse	30 / 34	586,0
4e lumière décroissante	»	
4e partie bien lumineuse	46 / 50	559,0
5e lumière décroissante	»	
5e partie bien lumineuse	64 / 68	532,5
6e lumière décroissante	»	
6e partie bien lumineuse	83 / 87	509,0
7e lumière faible	99 / 104	492,0

ACÉTATE D'URANYLE ET DE SOUDE (BECQUEREL).

Groupes lumineux.	Micromètre.	λ
1er très faible.		
2e lumière décroissante	15	
2e bande obscure	20 / 22	601,0
2e lumière décroissante	27	
3e faible lumière décroissante	»	
3e bande obscure	36 / 37	571,0
3e partie la plus lumineuse	43	

	Groupes lumineux.	Micromètre.	λ
4e	faible lumière décroissante.............	»	
	partie la plus lumineuse................	52 59	 548,0
	lumière avec apparence de bandes obscures.	»	
5e	faible lumière décroissante.............	»	
	partie la plus lumineuse................	68 75	 523,5
	lumière avec apparènce de bandes obscures.	»	
6e	faible lumière décroissante.............	»	
	partie la plus lumineuse................	87 97	 501,5
	lumière avec apparence de bandes obscures.	»	
7e	lumière décroissante..................:	»	
	partie la plus lumineuse................	108 118	 481,0

ACÉTATES DOUBLES D'URANYLE (Bolton et Morton).

	GROUPES LUMINEUX.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
ACÉTATE DOUBLE D'URANILE ET DE	Ammonium......	41,6	45,8	53,4	62,8	71,8	81,9	92	101
	Baryum.........	»	45,2	53,4	62,4	72	82,3	92,4	100,6
	Calcium.........	40,8	45,6	53,4	61,9	71,7	81,4	91,7	100,2
	Cadmium........	40,8	44,8	52,9	61,9	71,8	81,8	92	100,6
	Lithium.........	42,4	46	54,3	63,3	72,9	82	93,7	102,6
	Magnésium......	41,6	46	53,5	62,2	72,3	82,1	92,8	»
	Manganèse.......	»	»	53	61,3	70,5	81	89,4	»
	Nickel...........	»	45,2	53	62	70,8	81,4	91,3	101
	Plomb...........	42	45,6	53	61,5	71,3	81,2	91,7	106
	Potassium.......	42,4	45,6	53,6	63,7	72,9	82,7	93,2	101,5
	Rubidium.......	»	»	53,8	63,3	72	82,6	93,2	101,8
	Sodium.........	44	48	56,3	64	73,8	83,8	94,4	»
	Strontium.......	»	45,5	53,7	63,2	74,3	82,2	92	103,8
	Thallium........	»	45,6	53,4	62,8	71,7	82,7	92	»
	Zinc............	42	45,6	53	62,5	72	81,8	92,4	»

On voit, d'après les résultats qui précèdent, que dans chaque classe de sels la nature de l'acide a une action prédominante ; elle détermine la disposition des lignes obscures et brillantes de chacun des sept groupes lumineux.

Les conclusions générales à tirer de l'étude des spectres de fluorescence des sels d'uranium sont les suivantes, établies par M. Becquerel :

1° Les sels phosphorescents d'uranyle donnent pour la plupart dans leur spectre une série de groupes de bandes lumineuses et obscures qui se reproduisent dans une certaine étendue du spectre lumineux depuis la raie C jusqu'au delà de F. Ces groupes sont au nombre de 5, 6, le plus souvent 7; les bandes lumineuses ou obscures qui les constituent ne sont pas aux mêmes places dans

le spectre avec des composés différents, mais elles conservent les mêmes positions quand il s'agit d'une même substance.

2° Si la succession des groupes lumineux dans l'image spectrale caractérise en général les composés de l'uranium, l'acide de la combinaison détermine la disposition des bandes lumineuses et obscures de chaque groupe, laquelle peut différer beaucoup d'un composé à un autre.

3° Dans les sels doubles d'une même classe (sulfates et sulfates doubles par exemple), la composition de chaque groupe reste la même, mais l'indice de réfraction des bandes lumineuses ou obscures correspondantes est différent; les groupes peuvent d'ailleurs être rejetés tantôt du côté le moins réfrangible, tantôt du côté le plus réfrangible, suivant le sel uni au composé uranique.

4° Si on considère les lignes ou bandes caractéristiques de chaque groupe dans un même composé (soit le milieu d'un espace brillant, soit une ligne noire), on trouve que depuis le premier groupe jusqu'au septième, la distance mesurée avec le micromètre du spectroscope croît avec la réfrangibilité; au contraire la différence entre les longueurs d'onde des rayons lumineux correspondants diminue.

5° Enfin il ne paraît y avoir aucune relation simple entre les longueurs d'onde correspondant aux lignes ou bandes homologues d'un même groupe lumineux dans les différents composés, et quelques-unes des propriétés chimiques de ces substances.

§ 121. — SPECTRES D'ABSORPTION DES PRINCIPAUX COMPOSÉS URANIQUES

Quand on éclaire les sels solides d'uranium avec la lumière bleue qui a traversé un écran de nitrate de cuivre, ou de sulfate de cuivre ammoniacal, et qu'on examine par transmission ces substances avec un spectroscope, on trouve qu'au delà de F, la lumière solaire bleue et violette est partiellement absorbée, mais par places; elle présente des bandes noires qui paraissent se reproduire périodiquement sur une certaine étendue de l'image spectrale.

On peut étudier ces spectres d'une autre manière : quand un spectre de lumière pure est projeté sur un écran recouvert d'une mince couche du composé que l'on étudie, les bandes d'absorption apparaissent très distinctes; pour déterminer leurs positions, on fait un trou d'épingle dans l'écran, puis on déplace celui-ci jusqu'à ce que le trou corresponde à la partie centrale d'une bande; la lumière qui passe par le trou est reçue sur un spectroscope à l'aide duquel on mesure sa réfrangibilité, et on en conclut la position du centre de la bande dans l'image spectrale. Les deux procédés de mesure donnent des résultats tout à fait concordants.

Les bandes obscures d'absorption paraissent continuer dans la partie la plus réfrangible du spectre, la succession des bandes brillantes de phosphorence; il est remarquable que cette absorption lumineuse se reproduise périodiquement comme l'émission par phosphorescence des rayons moins réfrangibles. Voici les résultats obtenus par M. Becquerel :

AZOTATE D'URANYLE

	Groupes.	λ de la partie moyenne.
Spectre de phosphorescence ou d'émission.	1er groupe lumineux	654,4
	2e groupe lumineux	618
	3e groupe lumineux	586
	4e groupe lumineux	558,3
	5e groupe lumineux	532,5
	6e groupe lumineux	508
	7e groupe lumineux	486,5
Spectre d'absorption.	1re bande obscure	470
	2e bande obscure	453
	3e bande obscure	437

CHLORURE D'URANYLE ET DE POTASSIUM

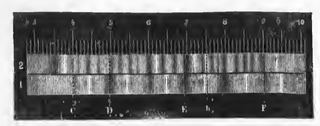
	Groupes.	de la partie moyenne.
Spectre d'émission.	2e groupe : 1re ligne brillante	635,5
	3e groupe : 1re ligne brillante	604,5
	4e gronpe : 1re ligne brillante	674,5
	5e groupe : 1re ligne brillante	550,0
	6e groupe : 1re ligne brillante	525,2
	7e groupe : 1re ligne brilllante	503,0
Spectre d'absorption.	1re ligne obscure du 1er groupe	495
	1re ligne obscure du 2e groupe	478
	1re ligne obscure du 3e groupe	462
	1re ligne obscure du 4e groupe	449
	1re ligne obscure du 5e groupe	437

ACÉTATE D'URANYLE ET DE SOUDE

	Groupes.	λ de la partie moyenne.
Spectre d'émission.	1er groupe lumineux (milieu)	»
	2e groupe lumineux (milieu)	601,0
	3e groupe lumineux (milieu)	571,1
	4e groupe lumineux (milieu)	548,0
	5e groupe lumineux (milieu)	523,5
	6e groupe lumineux (milieu)	501,5
	7e groupe lumineux (milieu)	481,0
Spectre d'absorption.	1re bande obscure (milieu)	460,0
	2e bande obscure (milieu)	444,0
	3e bande obscure (milieu)	429,0
	4e bande obscure (milieu)	»
	5e bande obscure (milieu)	»

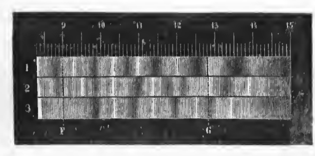
La figure 11 montre bien les aspects que présentent les spectres d'absorption et d'émission d'une même substance.

SPECTRES DE FLUORESCENCE OU D'ÉMISSION



1. — Chlorure double d'uranyle et d'ammonium $U^2O^2Cl,AzH^4Cl,2\,HO$.
2. — Chlorune d'uranyle $U^2O^2Cl,2\,HO$.

SPECTRES D'ABSORPTION



1. — Chlorure d'uranylo $U^2O^2Cl.2\,HO$.
2. — Chlorure d'uranyle et d'ammonium $(U^2O^2)Cl,AzH^4Cl,2\,HO$.
3. — Le même sel avec un peu d'acide chlorhydrique.

Fig. 11.

MM. Bolton et Morton en observant les acétates doubles ont trouvé les résultats suivants (à rapprocher du tableau de la page 101 qui donne la position des centres des bandes de fluorescence dans les mêmes sels) :

ACÉTATES DOUBLES D'URANYLE

Position des centres des bandes obscures dans les spectres d'absorption.

	BAND	1.	2.	3.	4.	5.	6.
ACÉTATES DOUBLES D'URANYLE ET DE	Ammonium	»	105,4	115,8	127,2	137,2	149
	Baryum...........	»	105	115	125,3	137	149
	Calcium...........	93,7	103	114	124,4	136	147,4
	Cadmium...........	»	103	114,2	124,8	136	148,6
	Cobalt............	»	104,6	115	125	137,5	148,6
	Lithium...........	»	105,4	115,8	126,6	136,8	148,6
	Magnésium.........	»	104,2	114,8	124,8	135,9	148,2
	Manganèse.........	»	103	113	125	136,5	147
	Nickel............	»	103	114	125	136	148
	Plomb.............	»	102,6	113,8	124,4	135,8	148,6
	Potassium.........	»	104,6	115,4	125,9	137,2	149,4
	Rubidium..........	94,1	104,6	114,5	126	136,6	148,6
	Sodium............	96	105,4	116	127,2	138,8	150,6
	Strontium.........	»	104,2	114,2	125	136,5	149
	Thallium..........	»	103,8	114,2	125,9	136,5	148,2
	Zinc............ ..	»	103	113,4	124,4	135	146,7

La conclusion à tirer de ces expériences est que, lorsqu'on éclaire par transparence les composés solides d'uranium avec de la lumière violette ou ultra-violette, on observe dans la partie la plus réfrangible du spectre des bandes d'absorption rangées en groupes différents pour chaque composé, et qui semblent correspondre dans cette partie de l'image spectrale aux groupes de bandes brillantes de phosphorescence, moins réfrangibles ; les groupes d'absorption semblent continuer la succession des bandes de phosphorescence. La position des bandes lumineuses et obscures de phosphorescence étant fixe et déterminée dans chaque substance, comme le sont les raies dans l'analyse spectrale par incandescence (sans qu'il y ait du reste aucun rapport entre les lignes et les bandes observées dans ces deux ordres de phénomènes), peut donner des indications précieuses sur la nature du composé examiné sans avoir recours à aucune autre analyse.

§ 122. — SPECTRES DES SELS D'URANIUM DISSOUS

Certaines solutions de sels d'uranium donnent, dans les rayons violets, une émission lumineuse moins vive que les cristaux des mêmes sels ; les bandes lumineuses et obscures qui composent leurs images spectrales sont confuses, et pour plusieurs (sulfate d'uranyle, sulfate d'uranyle et de potasse) elles semblent correspondre aux bandes données par les sels solides. D'autres sels (chlorure et nitrate d'uranyle) donnent des images à peu près continues. Enfin certaines solutions, notamment celles d'oxalates, éclairées par la lumière violette, donnent des spectres de phosphorescence dont les bandes, par rapport à celles qu'on ob-

serve avec les sels solides, sont toutes déplacées d'un même côté. Il se produit par la dissolution le même effet qui a lieu lors de la formation de sels doubles; c'est ainsi par exemple que l'oxalate double d'uranyle et d'ammoniaque donne un spectre de phosphorescence tout à fait analogue à celui de l'oxalate d'uranyle, mais rejeté du côté du rouge d'une quantité égale à deux divisions du micromètre.

La dissolution, qui a souvent une influence considérable sur la phosphorescence, n'en a quelquefois que peu sur les spectres d'absorption; dans certains cas cependant on observe des changements très remarquables : ainsi, tandis que les spectres d'absorption de l'acétate d'uranyle et de ses acétates doubles solides ont des bandes obscures de positions très différentes, en solutions ils donnent tous exactement le même spectre; ce fait semblerait indiquer que tous ces sels sont ramenés à un état identique, qu'ils sont dissociés, et qu'aucun de ces acétates doubles n'existe en solution dans l'eau.

Le dissolvant a d'ailleurs une influence par sa nature même; ainsi, tandis que la solution du nitrate d'uranyle dans l'eau ne change pas la position de ses bandes d'absorption, celles-ci se déplacent quand on prend un autre dissolvant; on trouve pour la position de ces bandes :

	Bandes.	1	2	3	4	5	6
Dissolvant.	Glycérine	87,6	96	107,8	123	136	148,6
	Eau	89,8	98,5	108,5	118,7	129,5	142
	Alcool	»	99,4	111,7	»	»	»
	Éther chlorhydrique	»	99,4	110,8	123,7	»	»
	— éthylique	»	100	112,6	123	»	»
	— acétique	»	101	111,7	128	135,4	»

§ 123. — EFFETS DE LA CHALEUR SUR LES SPECTRES DES SELS D'URANIUM

Stokes a observé que dans le nitrate d'uranyle et le verre d'urane la fluorescence diminue considérablement par l'action de la chaleur, et qu'elle cesse d'avoir lieu à une température bien inférieure au rouge.

Il trouva aussi que dans la solution de nitrate la fluorescence cesse vers 100 degrés, et que du reste ces corps reprennent après refroidissement leurs propriétés primitives. MM. Morton et Bolton ont constaté que cette perte de fluorescence s'étend dans une certaine mesure à tous les composés d'uranium, solides ou dissous.

Ainsi la fluorescence du sulfate d'uranyle et d'ammoniaque, sensiblement diminuée à 60 degrés, est complètement détruite à 127. Avec l'acétate d'uranyle et de soude la fluorescence perd sensiblement de son éclat dès 50 degrés, et la bande la plus élevée a disparu; elle s'affaiblit à mesure que la température s'élève et atteint son minimum à 110 degrés; en même temps les bandes de fluorescence se déplacent, marchant vers l'extrémité inférieure du spectre. On trouve pour la position des bandes fluorescentes de ce sel solide.

Bandes.	1	2	3	4	5	6
A 19°	41	45	53	62,4	72	81,8
116	»	»	53	61	70	»

Les solutions sont plus sensibles que les sels solides à l'action de la chaleur; celle d'acétate d'uranyle et de soude, qui est éminemment fluorescente à froid, ne l'est plus sensiblement à 82 degrés.

D'une manière générale toute solution fluorescente d'un sel d'uranium perd une grande partie de cette propriété par une élévation de température qui n'atteint pas son point d'ébullition. Souvent on observe un effet curieux qui consiste dans un abaissement de quelques-unes ou même de la totalité des bandes d'absorption, en même temps qu'une augmentation d'absorption dans les bandes situées vers l'extrémité supérieure du spectre; ces phénomènes s'observent avec l'oxalate et les sulfates doubles, mais surtout avec les carbonates doubles d'uranyle. Quelquefois (nitrate, acétate, acétates doubles) l'échauffement de la solution donne un accroissement général d'absorption, mais sans déplacement appréciable des bandes. Le tableau suivant donnera une idée de la grandeur des déplacements :

DÉPLACEMENT DES BANDES D'ABSORPTION PAR LA CHALEUR

Sels dissous.

Bandes.	1	2	3	4	5	6	7
	Carbonate d'uranyle et d'ammoniaque, dans l'eau.						
Température.							
24°	104,2	113,4	123,7	133,4	144	153	»
86	102,6	112,5	122	131,2	142,8	152	»
	Carbonate d'uranyle et de potasse, dans l'eau.						
24	103	113	123,8	138,8	144,4	153	»
86	101,8	111,7	122,2	132	142,8	152	»
	Carbonate d'uranyle et de soude, dans l'eau.						
24	102,2	112,2	123,2	132,2	144,8	152,4	»
86	101,5	110,8	121,4	131	142,8	»	»
	Oxalate d'uranyle, dans l'acide oxalique étendu.						
24	97,5	107,8	118,4	127,2	137,2	150,6	»
86	97,0	107,4	117,3	125,5	136,0	148,2	»
	Sulfate d'uranyle et de potassium, dans l'eau.						
24	88,5	96	106,4	115,4	124,4	136,5	150
86	»	94,5	104,6	113,8	123	133	»
	Sulfate d'uranyle et d'ammoniaque, dans l'eau.						
24	87,6	96,4	105,9	115,8	124,4	136	150,6
86	»	95,2	105,0	114,2	123,4	135	147,4

Le sulfate d'uranyle ne donne aucun indice de déplacement.

Sels solides

Oxalate d'uranyle et de soude.

Température.	Bandes. 3	4	5
24°	105,4	115,8	126,6
138	103,8	114,2	125

La manière dont varie la position des bandes spectrales pour un même sel, suivant que l'on considère celles de fluorescence ou celles d'absorption, est mise en évidence par le tableau ci-dessous :

Oxalate d'uranyle. — $C^4(U^2O^2)^2O^8,6HO$.

Bandes.	1	2	3	4	5	6	7
De fluorescence	»	40	48,8	57,5	67	77	89,3
D'absorption (sel solide)	98	108	118,8	130	139,6	152	»
— (sel en solution froide)	97,5	107,8	118,4	127,4	137,2	150,6	»
— (sel en solution chaude)	97	107,4	117,3	125,5	136	148,2	»

§ 124. — APPLICATIONS A LA PHOTOGRAPHIE

Applications de la fluorescence des sels d'uranium. — Les sels d'uranyle présentent en général, comme nous venons de le voir, la propriété d'émettre des rayons fluorescents après avoir été exposés à la lumière solaire. Ils sont capables en outre, longtemps après l'insolation, de rayonner autour d'eux des rayons plus réfrangibles et invisibles ; au moins le fait semble résulter de curieuses expériences dues à M. Niepce de Saint-Victor, et qui sont les suivantes :

1° Si l'on trace un dessin sur un carton avec une solution de nitrate d'uranyle, et si après avoir exposé le carton au soleil, on l'applique dans l'obscurité sur une feuille de papier imprégnée de chlorure d'argent, l'image du dessin s'imprime sur cette feuille, et bien plus intense que s'il avait été fait avec du sulfate de quinine. S'il a été tracé en gros traits, on peut le reproduire en laissant entre le dessin et le papier sensible un intervalle de 2 à 3 centimètres. L'opération réussit surtout bien quand la température est un peu élevée ; quand après avoir posé le carton sur la feuille sensible on recouvre le tout d'une plaque métallique chauffée à 50 degrés environ, l'image apparaît en quelques minutes. A zéro il aurait fallu deux ou trois heures pour avoir une impression légère, et vingt-quatre pour obtenir le maximum d'action.

2° Après avoir passé sur une feuille de carton deux ou trois couches successives d'une dissolution de nitrate d'uranyle, de manière à l'en imprégner fortement, on l'expose à la lumière, puis on en tapisse l'intérieur d'un tube de fer-blanc, long et étroit, qu'on ferme ensuite hermétiquement. On constate qu'après un

très long intervalle de temps ce carton est susceptible d'impressionner le papier sensible comme au premier jour. A la température ordinaire il faut environ vingt-quatre heures pour obtenir le maximum d'action ; mais, si l'on projette dans le tube quelques gouttes d'eau afin d'humecter légèrement la feuille de carton, qu'on le referme et qu'on le porte vers 40 ou 50 degrés, puis, que le débouchant on applique à son ouverture une feuille de papier sensible, on obtient au bout de quelques minutes une image circulaire de l'ouverture, aussi vigoureuse que si le papier sensible avait été exposé au soleil. L'opération ne réussit d'ailleurs qu'une fois, et pour obtenir une deuxième image il faut recourir à une nouvelle insolation.

3° Un papier imbibé d'azotate d'uranyle se colore sous l'action de la lumière et devient insoluble ; mais dans l'obscurité il se décolore et redevient soluble au bout de quelques jours, pour se colorer de nouveau si on l'expose à la lumière ; tant qu'il est insoluble et coloré, il réduit les sels d'or et d'argent comme le fait le protoxyde d'uranium. La gélatine mélangée d'un sel d'uranyle, puis insolée, devient insoluble comme lorsqu'elle est mélangée à du bichromate de potasse. M. Niepce de Saint-Victor a observé aussi qu'une gravure imprégnée d'un sel d'uranyle et exposée au soleil, s'imprime très bien sur le papier sensible au chlorure d'argent, sans que les noirs laissent la plus légère trace de leur présence.

Application de l'action réductrice qu'exerce la lumière sur les sels d'uranium, à la formation d'épreuves positives. — Nous avons vu que des solutions alcooliques ou même aqueuses (§ 24) de sels d'uranyle exposées à la lumière solaire deviennent vertes, et donnent souvent un dépôt d'hydrate de protoxyde d'uranium ; d'autre part les sels d'uranyle insolés retiennent, comme on vient de le voir, de l'énergie lumineuse ultra-violette capable d'agir sur les sels d'argent. M. Niepce de Saint-Victor a le premier utilisé ces propriétés pour obtenir des images positives.

1° On imprègne une feuille de papier d'une solution à 20 pour 100 d'azotate d'uranyle, de manière à ce qu'elle prenne une teinte jaune-paille ; on la sèche dans l'obscurité et on la met à l'abri de la lumière ; elle peut dès lors servir à tirer des épreuves positives.

Pour cela faire, on la recouvre d'un cliché négatif et on l'expose de une à deux minutes au soleil, de quarante-cinq à soixante minutes à l'ombre. Il se fait alors une image très faible qu'on développe de la manière suivante : on plonge la feuille dans un bain à 6 centièmes de nitrate d'argent, en opérant bien entendu dans l'obscurité, et l'on voit instantanément apparaître une image très vigoureuse, de couleur marron ; au bout de trente à quarante secondes on la retire du bain d'argent, et pour la fixer complètement il suffit de la laver à l'eau pure, qui enlève en même temps que le sel d'argent, le nitrate d'uranyle inaltéré.

On change la teinte de l'épreuve en la passant dans un bain à 20 pour 100 de chlorure d'or légèrement acide, et la lavant ensuite à plusieurs reprises ; on la sèche au feu, ce qui lui donne plus de vigueur.

On peut enfin plonger l'épreuve, après exposition à la lumière, dans une solution de bichlorure de mercure saturée à 10 degrés ; mais pour opérer avec ce

bain il faut tripler la durée de l'exposition à la lumière. On laisse l'épreuve dans le bain mercuriel jusqu'à ce que le papier se décolore; on la lave bien à l'eau pure, puis on la passe dans un bain de nitrate d'argent à 6 pour 100 jusqu'à ce que sa teinte soit d'un beau noir d'ébène. Il ne reste plus, pour la fixer, qu'à la laver à l'eau distillée.

2° On peut aussi sensibiliser le papier avec une solution à 10 pour 100 seulement de nitrate d'uranyle. La feuille sèche est insolée sous un négatif et passée dans un bain à 1 pour 100 de chlorure de mercure. Enfin on la lave bien, puis on l'immerge dans une solution à 3 pour 100 de nitrate d'argent : quand elle est suffisamment développée, on la lave, puis on la sèche.

3° Si après avoir exposé à la lumière, derrière un négatif, le papier imprégné de nitrate d'uranyle, on le traite de suite par une solution acide de chlorure d'or, l'image apparaît instantanément en bleu très intense et il n'y a qu'à la fixer à l'eau pure. Ces images, comme les précédentes, résistent au cyanure de potassium bouillant et ne sont attaquées que par l'eau régale.

4° Il est possible d'obtenir encore d'autres teintes : quand on prend par exemple une feuille de papier sensibilisée sur un bain de nitrate d'uranyle à 20 pour 100, et qu'après l'avoir exposée au soleil sous un négatif, on la lave bien, il suffit de la passer ensuite dans un bain à 2 pour 100 de prussiate rouge de potasse pour avoir une image d'une belle teinte rouge.

Cette image rouge plongée pendant une minute dans une solution de nitrate de cobalt, puis séchée au feu sans lavage, devient verte; on la fixe par une solution de sulfate de fer additionnée d'acide sulfurique, on lave à l'eau et on sèche au feu.

5° On a essayé d'obtenir avec les sels d'urane des épreuves possédant le brillant des images obtenues sur le papier albuminé. Liesegang a proposé d'opérer de la manière suivante :

On commence par couvrir du papier Rives d'une colle d'amidon préparée avec 5 grammes de tapioca délayés dans 100 ou 120 grammes d'eau chaude; on satine ce papier quand il est sec, puis le fixant sur une planchette, on y verse un collodion composé comme il suit :

a. On prépare le collodion simple :

Alcool absolu	45	grammes.
Éther	25	—
Coton-poudre préparé à haute température	1	—
Solution de baume de Canada dans l'éther (1 de baume, 1 d'éther)	1	—

b. Dans un grand flacon on introduit :

Eau distillée	20	grammes.
Azotate d'argent	7	—
Azotate d'uranyle	65	—
Alcool	200	—

On filtre cette liqueur, et, au moment de s'en servir, on lui mélange un volume égal au sien du collodion ; on agite quelques minutes, puis on verse ce collodion uranique sur le papier, comme s'il s'agissait d'en recouvrir une glace. On laisse sécher dans l'obscurité, et on emploie le papier le jour de sa préparation.

Le tirage d'une épreuve se fait comme avec le papier albuminé, mais en tirant moins noir ; il suffit des trois quarts de la durée d'exposition exigée par un papier au chlorure d'argent. L'image doit être vigoureuse et brune ; si elle est jaune ou rousse, le papier est mal préparé et l'épreuve vient mal.

L'épreuve retirée du châssis est lavée à l'eau jusqu'à ce que le fond soit blanc ; on la vire alors dans un bain formé d'un mélange à parties égales de deux solutions, l'une de chlorure double d'or et de calcium au millième, l'autre de sulfocyanure d'ammonium à 214 millièmes. L'image prend dans ce bain un ton noir ou bleu qui se fonce encore en séchant ; on la vernit quand elle est sèche avec du vernis à l'alcool.

Si le papier n'est pas bien collé, le collodion le pénètre et donne des images sans éclat ; le baume de Canada sert à donner le l'adhérence au collodion qui, sans lui, s'enlèverait pendant les lavages.

6° On peut remplacer ce collodion par le suivant qui donne de très belles images, mais qui est moins sensible que le premier.

Alcool saturé d'azotate d'uranyle........	$48^{cc},2$
Éther..............................	$48^{cc},2$
Chlorure d'or, ou azotate d'argent......	$0^{gr},711$
Coton-poudre.......................	$1^{gr},422$

On étend ce collodion sur le papier, on sèche dans l'obscurité, et après exposition à la lumière on fixe l'épreuve en la lavant avec de l'eau faiblement aiguisée d'acide nitrique ou d'acide oxalique.

BIBLIOGRAPHIE

ANTHON. — Extraction de l'uranium de ses minerais. *Dinglers Polyt. Journal*, CLVI, 207; *Répert. de chim. appl.*, II, 281.

— Sur les carbonates doubles de l'uranium. *Dinglers polyt. Journal*, CLVI, 288.

ARENDT et KNOP. — Sur le protochlorure d'uranium. *Journ. für prakt. Chem.*, LXXI, 68.

ARFWEDSON. — Recherches sur l'uranium. *Ann. de chim. et de phys.* [2], XXIX, 145; —*An. of Phys.*, 1824.

ATTERBERG. — Action du prussiate de potasse sur les sels d'uranium. *Bull. de la Soc. chim.*, XXIV, 355.

BAYLEY. — Relations entre les poids atomiques et les propriétés des corps simples. *Philosophical Magazine* [5], XIII, 26-37.

E. BECQUEREL. — Recherches sur les divers effets lumineux qui résultent de l'action de la lumière sur les corps. *Ann. de chim. et de phys.* [3], LV, 86 ; LVII, 101 ; LXII, 5.

— Mémoire sur l'analyse de la lumière émise par les composés phosphorescents d'uranium. *Ann. de chim. et de phys.* [4], XXVII, 539.

— La lumière, ses causes et ses effets, I, 378.

BELOHOUBEK. — Dosage volumétrique de l'uranium par le permanganate de potasse. *Journ. für prakt. Chem.*, XCIX, 231 ; — *Bull. de la Soc. chim.*, VII, 494.

BERTHELOT. — Mémoire pour servir à l'histoire des bromures. *Ann. de chim. et de phys.* [2], XLIV, 387.

BERZELIUS. — Analyse de quelques minéraux. *Ann. de chim. et de phys.* [2], XII, 31.

— Recherches sur l'uranium. *Poggendorf's Annalen*, I, 359.

C. BOLTON. — Sur les composés fluorés de l'uranium. *Bull. de la Soc. chim.*, VI, 450 (1866).

— On the fluorine compoud of uranium. *Zeitschriff fur Chemie*, nouv. série, II, 353.

— Étude de certains composés de l'uranium. *Americ. Journal of sciences*, II, 456 (1872).

— Sur la présence du vanadium dans l'oxyde d'uranium. *The American chemistry*, 1876, 363; — *Bull. de la Soc. chim.*, XXVII, 295.

CHASTAING. — Sur les combinaisons de l'uranium avec les pyrophosphates et les métaphosphates alcalins. *Bull. de la Soc. chim.*, XXXIV, 20.

F. W. CLARKE et MARY E. OWENS. — Sur de nouveaux sels d'uranium. *Deutsche chem. Gesell.*, XIV, 35; — *Bull. de la Soc. chim.*, XXXVI, 232; 441.

CRONANDER. — Sur quelques combinaisons du perchlorure de phosphore. *Bull. de la Soc. chim.*, XIX, 500.

— On fosfor superchlorid. *Upsala universitat aersskrift.*

DEBRAY. — Mémoire sur la production d'un certain nombre de phosphates et d'arséniates cristallisés. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LXI, 419-445.

A. DITTE. — Sur les combinaisons fluorées de l'uranium. *Comptes rendus*, XCVI, 115.

— Sur quelques composés fluorés doubles de l'uranium avec les métaux alcalins. *Comptes rendus*, XCVI, 166.

— Sur la production par voie sèche de quelques uranates cristallisés. *Comptes rendus*, XCV, 988.

— Recherches sur l'acide iodique et ses principaux composés métalliques (iodate d'urane). *Thèse présentée à la Faculté des sciences de Paris*, Gauthier-Villars, juin 1870.

— Action de l'acide azotique monohydraté sur l'azotate d'urane. *Ann. de chim. et de phys.* [5], novembre 1879; — *Comptes rendus*, LXXXIX, 641.

— Séparation de l'uranium d'avec le chrome et le fer. *Comptes rendus*, LXXXV, 281.

— Recherches sur l'uranium. *Ann. de ch. et de ph.* [5], XXVII.

DRENKMANN. — Préparation de l'hydrate de sesquioxyde d'uranium. *Jahresbericht für Chem.*, 1861, 256.

EBELMEN. — Sur la composition chimique de la pechblende. *Ann. de chim. et de phys.* [3], VII, 498.

— Recherches sur quelques composés de l'uranium. *Ann. de ch. et de ph.* [3], V, 189.

FAIRLEY. — Sur un nouvel oxyde d'uranium. *Bull. de la Soc. chim.*, XXV, 553; — *Chemical news*, XXXIII, 219.

— Recherches sur les peroxydes. *Bull. de la Soc. chim.*, XXVII, 110; — *Chemical news*, XXXIII, 237.

GIBBS. — Séparation de l'uranium d'avec le nickel, le cobalt et le zinc. *Sillim. Americ. Journ.* [2], XXXIX, 58 (1865).

A. GIRARD. — Sur les combinaisons du sesquioxyde d'uranium avec les acides. *Comptes rendus*, XXXIV, 22.

GLADSTONE. — Sur les spectres d'absorption des dissolutions salines. *Philosoph. Magaz.*, 1857, 42.

GUYARD. — Dosage de l'uranium, et étude de quelques combinaisons de ce métal. *Bull. de la Soc. chim.*, I, 93 (1864).

HAGENBACH. — Mémoire sur la fluorescence. *Pogg. Ann.*, CXLVI, 393.

HAUTEFEUILLE et MARGOTTET. — Recherches sur les phosphates cristallisés. *Comptes rendus*, XCVI, 849, 1143.

HEINTZ. — Sur le nitrophosphate d'urane. *Bull. de la Soc. chim.*, XVI, 135; — *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLI, 216 (1869).

HERMANN. — Sur les composés sulfurés et fluorés de l'uranium. *Jahresb. für Chem.*, 1861, 258.

ISAMBERT. — Sur la précipitation de l'argent par le protoxyde d'uranium. *Comptes rendus*, LXXX, 1087.

KEFERSTEIN. — Étude des carbonates uraniques. *Pogg. Ann.*, XCIX, 275.

KESSLER. — Procédés de préparation et d'analyse des oxydes d'uranium. *Comptes rendus*, XLV, 1530.

KITCHIN. — Dosage de l'acide phosphorique à l'état de phosphate d'urane. *Bull. de la Soc. chim.*, XX, 117; — *Chemical news*, XXVII, 199 (1873).

LIESEGANG. — Procédé de virage à l'urane. *Bull. de la Soc. chim.*, III, 259; — *Moniteur de la photographie*, 1er janvier 1865.

LUPTON. — Sur un caractère de l'acide succinique (succinate d'urane). *Bull. de la Soc. chim.*, XXVI, 362; — *Chemical news*, XXXIII, 90.

Malaguti. — Sur la préparation du protoxyde d'uranium. *Comptes rendus*, XVI, 851; — *Ann de ch. et de ph.* [3], IX, 463.

Marbach. — Effets optiques de quelques cristaux du système cubique ou régulier. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLIV, 45.

[M]endéléef. — Sur le poids atomique de l'uranium. *Die periodische Gesetzmässigkeit der Chemischen elemente; — Ann. der Chem. und Pharm., supplement Band*, VIII.

Morton. — Extraction de l'oxyde d'uranium pur de l'uranite. *American chemist.*, 1, 50 (1870).

— Relations fluorescentes des sels basiques d'uranium. *Moniteur scientifique Quesneville*, XVI, 318.

— Sur les spectres de phosphorescence des sels d'uranium. *Chemical news.*, XXVI, 201 (1872).

Morton et Bolton. — Sur la préparation de divers composés d'uranium. *Annals of the lyceum of natural History* (New-York), LX (1870).

— Sur les spectres de fluorescence et d'absorption des sels d'uranium. *Chemical news*, XXVII, 47-113-164; — *Bull. de la Soc. chim.*, XXI, 63; — *Moniteur scientifique Quesneville*, XV, 963; XVI, 24-305.

Nilson. — Recherches sur les sélénites. *Bull. de la Soc. chim.*, XXIII, 497.

— Recherches sur l'uranothorite d'Arendal. *Comptes rendus*, XCV, 784.

Niepce de Saint-Victor. — Mémoire sur une nouvelle action de la lumière. *Comptes rendus*, XLVI, 448-489.

Ordway. — Sur le nitrate d'urane. *Sillim. Americ. Journal of Science* [2], XXVII, 14.

— Sur les sulfates d'urane. *Sillim. Americ. Journal*, XXVI, 208.

Parkmann. — Sur les carbonates de sesquioxyde. *Sillim. Americ. Journal*, XXXIV, 102 (1862); — *Journ. für prakt. Chem.*, LXXXIX, 111 (1863); — *Bull. de la Soc. chim.*, 1863, 551.

Patera. — Sur la préparation du jaune d'urane. *Journal für prakt. Chem.*, LXI, 397.

— Sur les composés sulfurés de l'uranium. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXVI, 251.

— Dosage de l'uranium dans ses minerais. *Dingler's polyt. Journal*, CLXXX, 242 (1866); — *Bull. de la Soc. chim.*, V, 443.

Péligot. Recherches sur l'uranium. *Ann. de ch. et de phys.* [3], V, 5; XII, 549.

— Sur la préparation de l'uranium. *Comptes rendus*, LXVII, 507; XLII, 73; —*Ann. de ch. et de phys.* [4], XVII, 369.

— Sur le poids atomique de l'uranium. *Comptes rendus*, XXII, 487; — *Ann. de ch. et de phys.* [3], XX, 329; — *Comptes rendus*, XII, 735.

Pincus. — Dosage de l'acide phosphorique à l'aide de l'acétate d'urane. *Répert. de chim. pure*, 1859, 300.

Pisani. Note sur le dosage de l'uranium et de l'acide phosphorique. *Comptes rendus*, LII, 72.

— Séparation de l'uranium et du fer. *Comptes rendus*, LII, 106.

De la Provostaye. — Recherches cristallographiques sur les sels d'uranium. *Ann. de ch. et de ph.* [2], V, 47.

Rammelsberg. — Recherches sur l'uranium. *Pogg. Ann.*, LV, 318; LVI, 128.

— Sur les sels organiques de l'uranium. *Pogg. Ann.*, LIX, 31.

— Sur quelques acétates doubles d'uranium. *Pogg. Ann.*, CXLV, 158 (1872); — *Bull. de la Soc. chim.*, XVII, 209.

— Sur le poids atomique de l'uranium. *Deutsche chemisch. Gesells.*, V, 1003 (1872); — *Bull. de la Soc. chim.*, XIX, 210.

Reichardt. — Séparation de l'acide phosphorique et de l'uranium. *Zeitschrift für analyt Chem.*, VIII, 116; — *Archiv. für Pharm.*, II, 232; — *Bull. de la Soc. chim.*, XX, 347.

Remelé. — Emploi du sulfhydrate d'ammoniaque pour le dosage et la séparation de l'uranium. *Bull. de la Soc. chim.*, VI, 321.

— Recherches sur les composés sulfurés de l'uranium. *Journ. für prakt. Chem.*, XCVII, 193 (1866); — *Pogg. Ann.*, CXXIII, 114; CXXV, 209; — *Bull de la Soc. chim.*, VI, 318; II, 37; — *Comptes rendus*, LVIII, 716.

Rheineck. — Sur la séparation des oxydes de fer et d'uranium, et sur le dosage de l'acide phosphorique par les sels d'urane. *Chemical news*, XXIV, 233; — *Bull. de la Soc. chim.*, XVII, 37.

Riban. — Sur la décomposition de quelques acétates métalliques en présence de l'eau; production d'espèces minérales cristallisées. — *Comptes rendus*, XCIII, 1140.

Roscoe. — Sur un nouveau chlorure d'uranium. *Deutsche chemische Gesell.*, VII, 1131 (1874); *Bull. de la Soc. chim.*, XXIII, 270.

H. Rose. — Sur le dosage de l'uranium. *Ann. der Phys. and Chem.*, CXVI, 352; *Bull. de la Soc. chim.*, 1863, 27.

Scheller. — Sur les sulfites doubles d'uranium. *Ann. der chem. und Pharm.*, CXLIV, 238.

Schonberg. — Recherches sur les oxydes d'uranium. *De conjonctione chemica ejusque rationibus.* Upsaliæ, 1813.

SCHULTZ-SELLACK. — Sur la basicité de l'oxyde d'urane, des acides molybdique, borique, etc. *Deut. chem. Gesell.*, IV, 12 (1871); — *Bull. de la Soc. chim.*, XV, 45.

— Sur l'azotate d'urane hydraté. *Zeitschrift für Chem.*, VI, 646 (1870); — *Bull. de la Soc. chim.*, XV, 51.

SORBY. — Spectres d'absorption de l'uranium en présence de la zircone. *Chemical news*, XXI, 73; — *Bull. de la Soc. chim.*, XIII, 40.

— Spectres d'absorption de certains composés de l'uranium. *Bull. de la Soc. chim.*, XIV, 40.

STOKES. — Mémoire sur la fluorescence. *Philosophical transactions*, 1852, partie II, 522.

STOLBA. — Séparation de l'uranium d'avec les alcalis. *Zeitschrift für analyt. Chem.*, III, 71 (1864).

SUTTON. — Sur les phosphates d'urane. *Chemical news*, I, 97 (1860); — *Répert. de ch. pour* 1860, 165.

THALEN. — Mémoire sur la détermination des longueurs d'onde des raies métalliques. *Ann. de ch. et de ph.* [4], XVIII, 385, 202; — *Nova acta. Reg. Soc. Sc. Upsal* [3], VI.

TUNNY. — Procédés aux sels d'urane. *The humphrey's Journal*, janvier 1863; *Bull. de la Soc. chim.*, III, 320.

VERDET. — Recherches sur les propriétés optiques développées dans les corps transparents par l'action du magnétisme. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LII, 159.

WERTHEIM. — Recherches sur l'uranium et sur quelques sels doubles formés par ce métal. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XI, 49.

WERTHER. — Sur les phosphates d'urane. *Journal für prakt. Chem.*, XLIII, 321; — *Annuaire de chimie*, 1849, 140.

— Sur la couleur de la lumière émise par certains sels d'uranium. *Journal für prakt. Chem.*, LXV, 349.

WESELSKY. Sur les acétates doubles d'uranium. *Journ. für prakt. Chem.*, LXXV, 55 (1858); — *Répert. de chim. pure*, 1858-59, 177.

WINKLER. — Constitution chimique de quelques minéraux uranifères. *Journal für prakt. Chem.*, nouvelle série, VII (1873); — *Bull. de la Soc. chim.*, XX, 171.

WÖHLER. — Extraction de l'uranium de la pechblende. *Traité pratique d'analyse chimique*, édit. française, 192.

WOLCOTT-GIBBS. — Séparation du chrome d'avec l'uranium. *Sillim. Americ. Journal* [3], V, 111 (1873).

WYSOCKI. — Fabrication des jaunes d'urane à Joachimsthal en Bohême. *Dinglers polyt. Journal*, CLXXVI, 448; — *Bull. de la Soc. chim.*, VI, 494.

WYROUBOFF. — Recherches sur les ferrocyanures. *Ann. de ch. et de ph.* [5], VIII, 483.

ZIMMERMANN. — Recherches sur l'uranium. — Densités de vapeur du chlorure et du bromure uraniquo. *Deutsche chem. Gesell.*, XIV, 1934; — *Bull. de la Soc. chim.*, XXXVII, 250

L'ÉTAIN

ET SES COMPOSÉS

PAR

M. A. DITTE

Professeur à la Faculté des sciences de Caen.

Étain. — Sn.
Équivalent = 59. Poids atomique = 118.

§ 1. — HISTORIQUE

L'étain paraît avoir été connu dès la plus haute antiquité. Déjà quarante à quarante-trois siècles avant l'ère chrétienne, aux temps de la IV[e] Dynastie, les Égyptiens contemporains des Pharaons constructeurs des pyramides, allaient chercher dans l'Orient asiatique l'étain indispensable à la composition du bronze (§ 12); les versets suivants de la Bible mentionnent également ce métal : « Carthaginienses negotiatores tui a multitudine cunctarum divitiarum, argento, ferro, *stanno*, plumboque repleverunt nundinas tuas » [Ezéchiel, XXVII, 12]. — « Et convertam manum meam ad te, et excoquam ad purum scoriam tuam, et auferam omne *stannum* tuum » [Isaïe, I, 25]. Toutefois, d'une part, les traducteurs ne sont pas d'accord sur la signification du mot hébreu *bedil*, qui semble devoir être traduit tantôt par étain, tantôt par plomb, de l'autre, ils ne s'accordent pas davantage sur la valeur des expressions *stannum*, *plumbum album*, *plumbum argentarium*, κασσίτερος, que l'on rend généralement par étain, laissant à *plumbum nigrum*, l'acception de plomb.

Dans toute l'antiquité les îles Cassitérides étaient célèbres par leurs mines d'étain, et Strabon rapporte [t. I, p. 265, éd. Casaub.], que, longtemps avant l'ère chrétienne, les Phéniciens franchissant le détroit de Gadès (Cadix) faisaient seuls le commerce avec ces îles, abondantes en mines de plomb et d'étain; il remarque en les décrivant que le *cassiteros* est plus fluide que le *plomb*. Cette propriété ne peut s'appliquer qu'à l'étain, que Pline désignait sous le nom

de *plumbum album;* on reconnaît, dit ce naturaliste, le véritable plomb blanc en ce qu'étant fondu il peut être versé sur du papyrus sans qu'il le brûle [Pline, XXXIV, 48].

Après la destruction de Carthage les Phocéens s'emparèrent du commerce des métaux, et transportèrent l'étain à Narbonne qui en devint comme l'entrepôt général. Enfin, quand les Espagnols pénétrèrent au Mexique, ils y trouvèrent l'étain sous la forme de monnaie d'un très ancien usage; ce fait tire son explication de la facilité avec laquelle le minerai se laisse extraire de ses gisements, et transformer en métal.

Dans les manuscrits grecs relatifs à l'art sacré qui se trouvent à la Bibliothèque nationale, les signes ♃ ou ◌ ou ♄ représentent l'étain.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DE L'ÉTAIN MÉTALLIQUE.

L'étain peut affecter deux formes très différentes : l'une qu'il offre habituellement, l'autre qui provient de la modification de celle-là par le froid.

§ 2. — PREMIÈRE FORME DE L'ÉTAIN. — ÉTAIN ORDINAIRE.

Sous la première forme, qui est la plus ordinaire, l'étain est un métal blanc d'argent quand il est pur, et présentant un léger reflet jaune; il est presque aussi mou que le plomb, cependant c'est à peine s'il est rayé par l'ongle. Il est inodore, mais quand on le frotte quelques instants avec la main on perçoit une odeur spéciale qui paraît lui être propre. Pris en petite quantité, il n'est pas sonore, mais lorsqu'il est en masses considérables, il n'en est plus de même; Levol a constaté qu'un bloc d'étain très pur et très épais, pesant environ 40 kilogrammes, et mis en chantier sur des tringles de bois posées à terre, rend, sous le choc d'un maillet de bois, des sons très aigus.

Soumis à l'action de la chaleur, l'étain se dilate, et son coefficient de dilatation est égal à 0,002193 (Calvert et Johnson).

M. Wiedemann, qui a mesuré son coefficient de conductibilité calorifique, a trouvé en opérant sur deux barres de 5 millimètres d'épaisseur, et à 21 degrés,

14,5 dans l'air,
15,4 dans le vide,

en représentant par 100 la conductibilité de l'argent. Sa conductibilité électrique à 21 degrés est 11,45, celle de l'argent étant 100 (Matthiessen).

Au voisinage de 200 degrés l'étain devient cassant et se brise avec une facilité extrême; il fond à 228 degrés; sa chaleur latente de fusion est égale à — 0^{cal},014252 par gramme. Il ne se volatilise pas sensiblement aux températures très élevées.

La chaleur spécifique de l'étain solide (rapportée à 1 gramme) est 0,05623 entre zéro et 100 degrés; celle de l'étain liquide prise entre 250 et 350 degrés est 0,0637.

L'étain ne s'écrouit pas sensiblement par le martelage ou par le travail du laminoir. La densité du métal fondu étant 7,291, celle de l'étain laminé est 7,300, celle de l'étain cristallisé 7,17 (Miller).

L'étain occupe le huitième rang pour la ductilité. Il se laisse étirer assez facilement, surtout au voisinage de 100 degrés, mais sa ténacité est faible; un fil de 2 millimètres de diamètre se rompt sous une charge de 24 kilogrammes.

On le réduit sans difficulté en feuilles minces, qui peuvent descendre jusqu'à 27 cent-millièmes de millimètre d'épaisseur; il tient le quatrième rang parmi les métaux malléables.

Fabrication et usages des feuilles d'étain. — Les feuilles d'étain peuvent être produites par laminage ou par martelage, et, comme le métal ne s'écrouit pas pendant ces opérations, il est inutile de le recuire. Les feuilles minces, désignées sous le nom de *paillon d'étain*, sont obtenues par le martelage; on les met entre deux feuilles d'étain plus épaisses, de telle sorte que le choc du marteau reçu par la feuille supérieure, se transmet aux feuilles intermédiaires qui s'étendent sans se rompre, quelque faible qu'en soit l'épaisseur.

On utilise aussi la facilité avec laquelle l'étain fond et se solidifie, pour le réduire en feuilles. On se sert alors d'un cylindre de bois d'environ 2 mètres de diamètre, sur $1^{m},50$ de hauteur, disposé horizontalement sur des supports, et qui peut être mis en mouvement à l'aide d'une manivelle; il est recouvert d'une enveloppe de feutre sur toute sa surface latérale. A la partie supérieure les supports soutiennent une petite auge ayant la forme d'un prisme triangulaire dont une des arêtes coïncide avec une génératrice du cylindre, et cette arête est tronquée de manière à être remplacée par une ouverture linéaire étroite. Si l'on verse dans l'auge de l'étain fondu, à une température peu supérieure à son point de fusion, le métal s'écoule sur le cylindre, et si en même temps on fait tourner celui-ci avec une vitesse convenable, l'étain se répand à sa surface en une couche uniforme et se solidifie en une feuille que l'on détache du feutre sans aucune difficulté. On obtient ainsi des feuilles de grandes dimensions, mais qui doivent être soumises au martelage si l'on veut régulariser leur épaisseur.

Pour donner de la solidité aux feuilles d'étain, on a imaginé de les fixer sur une étoffe. Pour cela faire on broie de la poudre de zinc avec une solution d'albumine, et on porte cette bouillie soit avec un pinceau, soit avec un rouleau sur un tissu de lin ou de coton. On laisse sécher, puis on fixe la couche albumineuse par un passage en vapeur, et on plonge l'étoffe dans une dissolution de protochlorure d'étain, dont le métal se précipite sur le zinc dans un très grand état de division; on lave l'étoffe, puis on la satine après l'avoir séchée; l'étain forme alors à sa surface une couche homogène, plus ou moins épaisse, brillante et flexible. Ces étoffes peuvent être, dans bien des cas, très avantageusement substituées aux feuilles d'étain.

L'étain peut aussi s'appliquer directement sur les étoffes par voie d'impression au rouleau. On prépare de l'étain divisé en précipitant lentement une solution convenablement étendue de protochlorure d'étain par des lames de zinc,

puis on délaye environ 360 grammes de ce métal pulvérulent dans 1 kilogramme de solution ammoniacale de caséine. Avec cette matière on imprime au rouleau ou à la planche, sur le tissu légèrement apprêté pour que la couleur reste à sa surface; après impression, on passe en vapeur, et l'on obtient un dessin gris auquel on donne l'éclat métallique en passant plusieurs fois le tissu par une calandre à friction, à chaud. Ce dépôt d'étain métallique, ou *argentine*, a été employé surtout en filets, sur des fonds diversement colorés.

Le prix de l'étain étant assez élevé, on remplace dans de nombreuses circonstances les feuilles d'étain pur par d'autres, renfermant à leur intérieur une feuille de plomb. Pour fabriquer ces dernières, imaginées en 1854 par un Américain, M. Cooke, on place un bloc de plomb au centre d'une lingotière, et on coule tout autour de l'étain fondu qui le revêt d'une couche uniforme à laquelle on donne une épaisseur plus ou moins considérable. Après refroidissement on soumet la masse au laminage; elle s'étend en lames aussi minces qu'on veut sans que le plomb se sépare de l'étain qui le recouvre, et l'on obtient ainsi à très bas prix des feuilles qui peuvent être substituées à l'étain pour fabriquer les capsules qui servent à la fermeture des bouteilles, les enveloppes à tabac, etc. Elles sont aussi très employées pour recouvrir les murs humides; on les applique après les avoir enduites d'un vernis gras, et on les recouvre d'un papier de tenture qui se trouve ainsi préservé.

Les feuilles d'étain servent parfois à la peinture décorative. — On étend alors sur une glace mouillée (ce qui facilite l'étendage), une feuille d'étain aussi mince que possible, sur laquelle on effectue avec de la peinture à l'huile le travail de décoration. On laisse sécher, on recouvre la peinture d'un vernis, et on peut alors la rouler avec sa doublure d'étain pour la transporter à l'endroit où elle doit être appliquée; l'étain ne s'altère pas à l'humidité, et, grâce à son extrême flexibilité, il peut recouvrir les moulures et les contours les plus variés. Quelquefois au lieu de peinture on applique des feuilles d'or sur l'étain à l'aide de l'apprêt ordinaire, puis on le transporte ensuite sur les objets à décorer; il a sous cette forme l'avantage d'être rebelle à toute altération qui n'a pas pour cause une action mécanique, telle qu'un frottement. M. Dumas a fait remarquer que depuis très longtemps les Chinois utilisent l'étain d'une manière analogue; le plus souvent ce qu'on prend pour des dorures sur leurs objets en laque, n'est qu'une feuille d'étain donnant le brillant métallique, et recouverte d'un vernis transparent auquel est due la couleur de l'or.

Pulvérisation de l'étain. — L'étain, en raison de sa mollesse, s'écrase sous le pilon. Pour le réduire en poudre, on le fond à température aussi basse que possible, et on l'agite fortement avec un gros pinceau, jusqu'à ce qu'il soit refroidi. On peut aussi le secouer vivement dans une boîte de bois jusqu'à ce qu'il soit solidifié; on passe au tamis pour enlever les grenailles, et on met la matière en suspension dans de l'eau pour séparer les parties les plus fines. On obtient ainsi une poudre impalpable qui, dans les Indes, sert à l'ornementation du bois; il suffit de la mélanger avec de la glu fondue, pour obtenir une sorte de peinture métallique qui prend l'aspect de l'argent avec un éclat très vif, quand on la frotte avec un brunissoir en agate ou en bois dur.

En précipitant l'étain de ses solutions salines par des lames de zinc, on obtient une poussière grise et terne, qui, appliquée sur du papier, puis lustrée, constitue le papier d'étain.

Cristallisation de l'étain. — Les lingots d'étain fondu possèdent une structure nettement cristalline, et quand on lave leur surface avec de l'acide chlorhydrique ou avec de l'eau régale faibles, on aperçoit des arborescences très brillantes [moiré métallique (§ 24)]. En pliant une barre d'étain plusieurs fois de suite au même endroit, elle s'échauffe et fait entendre un bruit particulier, le *cri de l'étain*, dû à la rupture des petits cristaux qui constituent la masse de métal.

Si l'on fond de l'étain dans un creuset, et si, après l'avoir abandonné à un refroidissement lent, on perce la couche supérieure pour faire écouler le liquide sous-jacent, en opérant comme avec le bismuth, on n'obtient que des cristaux manquant de netteté.

En faisant passer pendant plusieurs jours un courant très faible dans une dissolution étendue de protochlorure d'étain, Miller a obtenu, au pôle négatif, des cristaux quelquefois hémitropes et présentant des angles rentrants, qu'il regarde comme dérivant d'un prisme droit à base carrée. Frankenheim a vu se former de belles dendrites en réduisant le chlorure d'étain par un autre métal ; comme elles se croisent sous des angles variés, notamment sous celui de 90° 45′, et que leurs extrémités sont souvent constituées par des carrés parfaits, il en conclut à la possibilité d'une forme dérivant du système régulier.

On peut, d'après Stolba, préparer de beaux cristaux d'étain en opérant comme il suit : on place sur une lame de zinc amalgamé, et dans une capsule de porcelaine, une capsule de platine recouverte extérieurement d'une couche de paraffine, sauf au fond, là où elle est en contact avec le zinc. On la remplit avec une solution étendue et faiblement acide de protochlorure d'étain, puis on introduit dans la capsule de porcelaine une solution d'acide chlorhydrique au vingtième, et l'on fait en sorte que dans les deux vases le liquide arrive au même niveau. L'attaque lente du zinc donne lieu à un courant faible, et au bout de quelques jours on trouve de belles lames d'étain cristallisé. Ce sont des tables quadrangulaires de 2 millimètres d'épaisseur et de près de 1 centimètre de côté, striées horizontalement et verticalement, sans clivage.

On obtient encore des cristaux d'étain à l'aide d'une solution acide et concentrée de protochlorure d'étain placée au fond d'une éprouvette, et sur laquelle on verse une couche d'eau en évitant le mélange des deux liqueurs. Si l'on plonge une lame d'étain dans ce système, on voit bientôt apparaître, vers la couche de séparation des deux liquides, de belles aiguilles d'étain qui se déposent sur la lame et dont les dimensions augmentent avec rapidité ; en même temps la partie de cette lame qui plonge dans le chlorure se dissout, et, d'après Hiller, le poids du métal dissous est à celui du métal déposé dans le rapport de 7 à 6. On peut obtenir ainsi de longues aiguilles de plusieurs centimètres, très brillantes, mais toujours très minces ; leur aspect et leurs dimensions varient énormément, du reste, avec la concentration et le degré d'acidité du protochlorure employé.

Enfin quand on traite dans des conditions convenables le protoxyde d'étain par les alcalis (§ 26), il se dépose des cristaux d'étain métallique.

§ 3. — SECONDE FORME DE L'ÉTAIN

Le froid produit sur ce métal une transformation remarquable. Les employés russes des entrepôts d'étain savent que, sous l'influence d'une température très basse, il éprouve une modification particulière, à laquelle ils donnent le nom d'étain éparpillé (*Nerstreubares Zinn*). Les blocs d'étain deviennent cassants, leur surface boursouflée; les uns offrent par places un aspect granuleux et sableux; les autres se transforment en métal filamenteux; la surface de certains fragments est recouverte d'aiguilles cristallisées. Pendant l'hiver rigoureux de 1867-1868, des blocs d'étain pur de Banka, abandonnés en plein air à Saint-Pétersbourg, se sont gonflés en prenant dans toute leur masse une structure fibreuse et cristallisée; en même temps il s'est formé à leur intérieur des cavités tapissées de facettes brillantes. M. Fritzsche, qui a observé ces phénomènes, cite le fait d'une grande quantité de boutons d'uniforme en étain, qui étaient déposés dans un magasin, et qui, au moment d'une inspection, furent trouvés réduits en une masse informe de métal pulvérulent.

M. Schertel a examiné des bagues et des médailles d'étain à peu près pur, qui avaient séjourné trois à quatre siècles dans une boîte en bois placée dans une niche murée de la cathédrale de Freiberg. Tous ces objets, sauf cinq bagues demeurées intactes, avaient subi la modification grise; ils étaient gris de plomb, et si cassants que le plus léger choc suffisait à les briser. Cette modification semble différer de la précédente, décrite par Fritzsche, par sa grande tendance à se fendiller et à se réduire en poussière.

Fritzsche a reproduit l'étain tel qu'il l'a observé, en refroidissant à — 35 degrés dans un bain d'alcool, des morceaux d'étain pur de Banka; il commence par se former à la surface des excroissances gris d'acier, et chacune d'elles constitue un centre de cristallisation, duquel partent des aiguilles. L'étain modifié par un froid excessif devient gris, en même temps qu'il perd son éclat métallique; mais quand on le chauffe, cette teinte disparaît rapidement, et le métal reprend son éclat habituel en éprouvant une contraction sensible. On s'en assure en prenant deux vases clos remplis de cette poudre d'étain, et, chauffant seulement l'un d'eux; le volume du métal qu'il contient se réduit de beaucoup, alors que celui de l'autre ne change pas; on rend d'ailleurs au premier sa couleur grise et son aspect primitifs, en l'exposant à la température de congélation du mercure.

Markownikoff a constaté que, si l'on soumet pendant un temps considérable à l'influence d'une basse température des objets d'étain pur récemment fondus, ceux-ci ne tardent pas à affecter la modification grise; de plus, quand le métal a une fois commencé à prendre l'état cristallin, et par suite à se réduire en poudre, il continue à subir cette transformation alors même qu'il est de nouveau exposé à la température ordinaire.

Comme ce savant n'a observé le changement moléculaire que sur une partie des objets fondus au même instant, il en conclut qu'outre la température, il

doit y avoir d'autres causes exerçant une influence sur le phénomène; par exemple la vitesse plus ou moins grande avec laquelle se refroidissent les objets coulés en étain.

L'étain de Fritzsche prend déjà à 35 degrés une couleur plus claire, et devient étain ordinaire; sa densité est 5,952. L'étain de Schertel ne s'est transformé qu'à 59 degrés avec une forte contraction; sa densité était 5,797, tandis que celle de l'étain ordinaire est 7,3 environ. M. Regnault a mesuré la chaleur spécifique de l'étain de Fritzsche, après avoir constaté qu'il était bien exempt de traces d'antimoine ou d'arsenic; il a trouvé le nombre 0,0545 au lieu de 0,0563 obtenu avec l'étain ordinaire.

§ 4. — SPECTRES DE L'ÉTAIN ET DE SES COMPOSÉS

M. Thalèn a observé dans le spectre de l'étain les raies suivantes :

Couleur.	Longueur d'onde.	Intensité.
Orangé	6452,0	1 } larges.
Jaune	5798,0	1 } larges.
	5680,0	2
	5588,5	1 } larges.
	5562,5	1 } larges.
	5368,5	5
	5447,5	4
Vert	5332,0	2 large.
	5289,5	5
	5224,0	4
	5100,5	3
	5021,0	5
	4923,0	4
Bleu	4858,0	3
	4584,5	2
Indigo	4524,0	1 large.

M. Salet a étudié spécialement les spectres de l'étain fournis par ses chlorure, bromure et iodure. Quand on volatilise un peu de bichlorure d'étain dans un jet d'hydrogène, la flamme se colore en bleu et répand des fumées de bioxyde d'étain qui s'illuminent en blanc sur ses bords; son noyau paraît formé par deux cylindres concentriques, l'un bleu, situé dans l'intérieur, l'autre faiblement coloré d'une nuance carmin. Le cylindre intérieur donne un spectre continu; la flamme bleue, un spectre primaire rendu confus par la combustion, et présentant les bandes suivantes :

Longueur d'onde.

De 616 à 580 (maximum d'intensité).
566
563
556

Longueur d'onde.

—

De 545 à 537 (maximum).
— 532
— 520 à 497 (maximum, avec maximum en 516 et 510).
— 494 à 480 (maximum).
— 470 à 460 (faible).
— 450 à 439 (bande triple).
— 433 à 424 (bande triple).
— 414 à 408 (faible et vague)

Le cylindre carmin donne une raie unique en 610, précédée d'une bande diffuse en 618. Si l'on refroidit la flamme avec un courant d'eau, on obtient dans la couche voisine du corps froid, une belle coloration rouge fournissant uniquement la raie 610; elle coïncide avec la raie Liβ du lithium, ce métal étant d'ailleurs absent de la flamme observée.

Si l'on opère avec de l'hydrogène ayant passé sur des fragments de bibromure d'étain légèrement chauffés, ou bien quand on approche de la flamme précédente une goutte de brome, on voit le noyau bleu prendre une couleur vert clair, sans que la flamme cesse d'être bleue et de donner le spectre précédemment décrit; le noyau vert donne un spectre continu. Dans la flamme refroidie, on voit la couleur verte apparaître éclatante au contact du corps froid; à côté de la couche verte, et dans les régions moins froides, on rencontre encore la couche carmin donnant la raie 610.

Avec l'iodure d'étain, le noyau central est jaunâtre, il donne toujours un spectre continu.

Ainsi, les divers composés de l'étain introduits dans la flamme de l'hydrogène fournissent chacun trois spectres, dont deux leur sont communs et dont le troisième est continu. Le premier correspond à une atmosphère réductrice avec une température médiocrement élevée, c'est peut-être le spectre primaire de l'étain caractérisé par la bande étroite en 610. Le second se produit à une température plus haute et dans la zone d'oxydation; il est dû à l'oxyde d'étain. Quand au troisième, qui correspond à une température relativement très basse, il est continu et semble fourni par le sel non décomposé.

§ 5. — ÉQUIVALENT DE L'ÉTAIN

L'équivalent de l'étain a été déterminé d'abord par Berzélius, en oxydant un poids connu de ce métal avec de l'acide azotique, et pesant le bioxyde d'étain obtenu; il a été trouvé égal à 58,8. M. Dumas a repris cette détermination en oxydant par l'acide nitrique de l'étain pur provenant du bichlorure : il opérait dans des ballons à long col, en verre dur, et chauffait au rouge pendant des heures entières, dans le ballon même, l'acide stannique qui restait après évaporation de l'acide nitrique. En faisant la tare du ballon vide d'air, et pesant dans le vide l'étain et l'acide stannique, ce savant a retrouvé le nombre 58,8 de Berzélius; mais en chauffant plus fortement dans un creuset de platine l'acide

stannique des opérations précédentes, M. Dumas a constaté qu'il perd quelques traces d'eau, restées pendant la calcination dans le ballon. Il a obtenu alors 59,06 et 59,03, ce qui l'a conduit à adopter le nombre 59 pour équivalent de l'étain.

§ 6. — PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DE L'ÉTAIN

L'étain n'éprouve, à la température ordinaire, aucune action sensible quand on l'expose à l'air sec ou humide, mais il s'oxyde facilement à chaud. Il se combine directement à la majeure partie des corps simples; les oxydants, les acides, les alcalis, l'attaquent sans difficulté, soit à froid, soit quand on les chauffe avec lui; l'hydrogène sulfuré, qui à chaud agit comme le soufre, ne l'altère pas à la température ordinaire.

Il est faiblement altéré par les chlorures alcalins, un peu plus par les carbonates, et les solutions salines en général n'ont sur lui qu'une très faible action. L'eau distillée préparée dans un alambic en cuivre étamé, avec serpentin en étain, contient ordinairement des traces de ce métal.

Les composés de l'étain ne sont que très faiblement vénéneux.

COMBINAISONS DE L'ÉTAIN AVEC LES MÉTAUX

DES ALLIAGES D'ÉTAIN

L'étain, qui s'allie avec presque tous les métaux, donne fréquemment des combinaisons définies et bien cristallisées. Certains de ces alliages présentent un grand intérêt en raison de leurs propriétés, ou de leurs applications industrielles.

§ 7. — ÉTAIN ET ALUMINIUM

Ces deux métaux s'allient en toutes proportions, mais quelques centièmes du premier suffisent pour modifier considérablement les propriétés du second. Les alliages contenant plus de 30 centièmes d'aluminium sont blanc d'argent, poreux et cassants; ceux qui renferment de 71 à 19 centièmes d'aluminium sont ductiles. Hirzel, en fondant ces deux substances en proportions déterminées, a trouvé les densités suivantes :

	Densité.
$AlSn^3$	6,536
$AlSn$	5,454
Al^2Sn	4,744
Al^4Sn	4,025
Al^6Sn	3,583

§ 8. — ÉTAIN ET ANTIMOINE

Ils donnent des alliages blancs, durs et sonores. La densité de celui qui est formé à équivalents égaux, SbSn, est 7,07. Une partie d'antimoine fondue avec 3 d'étain donne un alliage qui peut être forgé, mais qui se gerce sur les bords. On emploie en Angleterre, sous le nom de *pewter*, un alliage multiple qui sert à confectionner des brocs et des vases à boire ; il renferme environ :

Étain..........................	100
Antimoine......................	8
Cuivre.........................	4
Bismuth........................	1

Le plomb diminue beaucoup sa ductilité, et lui fait perdre son éclat.

§ 9. — ÉTAIN ET BISMUTH

Les alliages de bismuth et d'étain sont toujours plus fusibles que chacun des deux composants pris séparément ; le plus fusible se liquéfie, d'après Rudberg, à 143 degrés, et correspond à la formule $BiSn^3$. Quand on mélange les deux métaux en proportions quelconques, l'alliage qu'on obtient se solidifie toujours à 143 degrés, mais la masse en fusion dépose d'abord un alliage solide dont la composition répond à la formule $BiSn^3$; on le constate en plongeant un thermomètre dans le bain ; il baisse d'abord régulièrement, mais bientôt une partie de la matière commence à se solidifier, et dès lors le thermomètre reste stationnaire aussi longtemps que l'alliage solide se sépare, après quoi il recommence à baisser avec régularité comme auparavant. L'alliage $BiSn^3$ est dur et cassant ; quand on le traite par de l'acide chlorhydrique, l'étain se dissout, et la majeure partie du bismuth reste insoluble. Une faible proportion de bismuth augmente l'éclat, la dureté et la sonorité de l'étain.

M. Riche a trouvé les valeurs suivantes pour les densités de différents alliages de bismuth et d'étain :

	Densité théorique.	Densité expérimentale.	Différence.
Bi^2Sn.................	9,426	9,434	0,008
$BiSn$...................	9,135	9,145	0,010
$BiSn^2$.................	8,740	8,754	0,014
$BiSn^3$.................	8,491	8,506	0,015
$BiSn^4$.................	8,306	8,327	0,021
$BiSn^5$.................	8,174	8,199	0,025 contraction maximum.
$BiSn^6$.................	8,073	8,097	0,024
$BiSn^7$.................	7,994	8,017	0,023

Les chaleurs spécifiques, rapportées à l'unité de poids, de quelques-uns de ces alliages sont :

	Chaleur spécifique de l'alliage solide.	Chaleur spécifique de l'alliage liquide.
$BiSn^2$	0,039	»
$BiSn^4$	0,045	»
Bi^3Sn^4	0,0450	0,04540
$BiSn^4Sb$	0,0462	»
$BiSn^4SbZn^4$	0,0566	»

§ 10. — ÉTAIN ET CADMIUM

Alliages très ductiles et facilement fusibles. On a étudié surtout des matières renfermant avec ces deux métaux, du plomb et du bismuth, et caractérisées par leur point de fusion peu élevé ; ce sont :

L'*alliage de Wood* (cadmium, 1 à 2 ; étain, 2 ; plomb, 2 ; bismuth, 7 à 8) qui fond entre 66 et 71 degrés ;

L'*alliage de Lipowitz* (plomb, 8 ; bismuth, 15 ; étain, 4 ; cadmium, 3) qui fond un peu au-dessus de 60 degrés. Il est blanc d'argent, sa densité est 9,4 et il commence à se ramollir dès 55 degrés.

§ 11. — ÉTAIN ET COBALT

Alliage blanc bleuâtre, faiblement ductile.

§ 12. — ÉTAIN ET CUIVRE

Alliage cristallisé. — On ne connaît qu'un seul alliage cristallisé de cuivre et d'étain. Il a été rencontré parmi des produits provenant du traitement des minerais d'étain à Schlackenwalde, sous la forme de prismes déliés, blancs, jaune d'or à leurs extrémités, et appartenant au système hexagonal ; leur densité était 6,994, et leur composition répondait à la formule Cu^3Sn^7.

Les alliages non cristallisés de cuivre et d'étain constituent l'*airain* et les *bronzes*.

Bronzes. — L'usage du bronze était général chez les peuples anciens ; sous les Ramsès, de grandes fonderies, des « maisons de fusion » existaient au « pays d'Ataka », et les produits qui en sortaient servaient à fabriquer des outils, hachettes, couteaux, ciseaux, dont quelques spécimens, datant des premiers temps pharaoniques, nous ont été conservés. Ce bronze, par l'étain qui entre dans sa composition, témoigne de relations extérieures suivies et s'étendant au moins de l'Égypte jusqu'au Caucase ; de véritables caravanes traversant l'Asie antérieure, allaient chercher au loin l'étain qui constituait pour elles un métal précieux.

Certains outils (ciseaux, haches), employés par les anciens Péruviens à une époque très ancienne et bien antérieure à l'histoire des Incas, étaient formés par un alliage de 94 parties de cuivre avec 6 d'étain et quelques millièmes de fer et de plomb. On sait aussi que l'art du bronze tenait une place considérable dans la plastique grecque ; on le trouve représenté au début dans les écoles de la Grèce orientale, à Samos, aussi bien que pendant la période la plus florissante; nos musées possèdent de nombreux objets d'ornement, ustensiles de toilette, statuettes, etc., qui montrent à quel haut degré de perfection le travail du bronze était parvenu chez les anciens.

Une faible proportion d'étain (3 millièmes) n'altère pas, d'après Karsten, la ténacité du cuivre à froid, mais elle le rend cassant à chaud. D'après Hampe, une proportion de 1 à 10 millièmes est sans influence notable sur sa ductilité aussi bien à chaud qu'à froid, et les alliages plus riches en étain ont une tendance à prendre la texture cristallisée.

M. Rieffel a étudié de nombreux alliages faits en proportions très différentes. Voici les principaux résultats de son travail :

Dans l'alliage SnCu, les propriétés caractéristiques des deux métaux constituants ont presque totalement disparu. C'est une matière qui cristallise en grandes lames d'un blanc grisâtre, dures, dépourvues de ténacité; elle fond vers 400 degrés, et sa densité à l'état liquide a une valeur plus grande qu'à l'état solide, ce qui la rapproche du cuivre.

Dans les alliages compris dans la formule $SnCu^n$, les propriétés du cuivre dominent, et leur texture est très analogue à celle de ce métal; tous sont plus denses à l'état liquide qu'à l'état solide, tous sont plus tenaces et plus durs que le cuivre, et cela d'autant plus, que n est plus petit; la malléabilité varie en sens inverse de la dureté. $SnCu^{24}$ fond entre 900 et 1000 degrés; il est jaune d'or et cristallise en aiguilles qui rayonnent dans tous les sens, à partir de centres nombreux. $SnCu^{48}$ est jaune aurore, cristallisé comme le précédent, mais en aiguilles plus petites; $SnCu^{72}$ est rose jaunâtre; $SnCu^{96}$ est rose.

Les alliages compris dans la formule $CuSn^m$ se rapprochent de l'étain par la couleur, la mollesse, la ductilité, le point de fusion, la texture cristalline; ils font entendre, quand on les ploie, le cri de l'étain, et l'ensemble de leurs propriétés ne diffère que par des degrés en rapport avec la quantité d'étain qu'ils renferment.

Les alliages compris dans les deux formules précédentes sont toujours formés avec contraction, c'est-à-dire que leur densité est supérieure à la densité théorique moyenne; cela a lieu lorsque l'on considère ces alliages à l'état solide, à l'état liquide, ou à leur maximum de densité. D'après M. Riche, la contraction est régulière et faible jusqu'à la composition $SnCu^2$, puis elle s'élève subitement pour atteindre un maximum, quand le rapport du cuivre à l'étain dans l'alliage est celui de 3 à 1. A partir de $SnCu^3$, la densité décroît d'abord, elle reprend ensuite une marche ascendante assez régulière, mais la densité des alliages les plus riches en cuivre reste toujours inférieure à celle de $SnCu^3$. Ce dernier possède des propriétés tout exceptionnelles, il n'éprouve pas la liquation, et sa couleur bleuâtre le distingue de tous les autres.

Tous les alliages de cuivre et d'étain se liquatent plus ou moins pendant qu'ils se solidifient. La liquation est nulle pour $SnCu^3$, très faible pour $SnCu^4$, mais elle est considérable pour tous les autres, de sorte qu'on ne peut déterminer les points de fusion que pour les alliages $SnCu^3$ et $SnCu^4$. Le tableau suivant résume les principales propriétés de ces alliages :

	Densité prise			
	sur un barreau.	sur de la poudre.	Densité théorique.	
Sn^5Cu	7,52	7,28	7,43	gris d'étain, mou, non cristallin.
Sn^3Cu	7,50	7,31	7,46	cristallin par refroidissement lent.
Sn^2Cu	7,53	7,44	7,50	gris d'étain, cristallisé, assez dur.
$SnCu$	7,74	7,59	7,58	gris blanc, cristallisé, cassant.
$SnCu^2$	8,12	7,90	7,79	gris bleuâtre comme le zinc, très cristallin, très cassant.
$SnCu^3$	8,30	8,06	7,93	bleuâtre, en grains fins, peut se piler au mortier.
$SnCu^4$	8,57	8,15	8,04	blanc, lamelleux, fragile comme le verre
$SnCu^5$	8,96	8,91	8,21	blanc à reflets jaunâtres, cristallin, très dur.
$SnCu^6$	8,80	8,75	8,32	jaunâtre, grain fin, très dur, malléable au rouge sombre.
$SnCu^7$	8,87	8,62	8,40	Id.
$SnCu^8$	8,91	8,72	8,46	Id.
$SnCu^{10}$	8,90	8,72	8,50	jaune accusé, extrêmement tenace.
$SnCu^{15}$	8,86	8,84	8,56	bronze des canons.

Les *bronzes riches en étain* (en contenant de 18 à 22 centièmes) augmentent de densité par la trempe, et le recuit diminue la densité du bronze trempé, mais dans une proportion moindre ; la densité s'accroît considérablement par l'action de la trempe ou du recuit, alternant avec celle du balancier. Ces effets, inverses de ceux que l'on constate avec l'acier, coïncident avec ce fait que la trempe adoucit le bronze, tandis qu'elle durcit l'acier. Sur les *bronzes pauvres en étain* (de 12 à 6 centièmes), la trempe ne produit qu'un adoucissement insensible.

Le *bronze des tam-tams* jouit de propriétés particulièrement remarquables. Il renferme des quantités d'étain qui varient de 19,67 à 22,80 pour 100, et sa densité oscille entre 8,948 et 8,909. Entre 100 et 200 degrés, cette matière est cassante comme à froid et au rouge cerise, mais au rouge sombre et un peu audessous, elle se laisse forger aussi facilement que le fer ou le bronze d'aluminium. Ce bronze s'aplatit alors sans se rompre sous les plus puissants marteaux ; il se lamine si facilement qu'on peut en quelques passes réduire son épaisseur de 14 à 1 ou 2 millimètres ; en forçant un peu la température, il devient tellement mou qu'il se replie sur lui-même, et qu'on peut l'emboutir et le recourber par de très légers chocs.

Les *bronzes d'industrie* renferment parfois, outre le cuivre et l'étain, de petites quantités d'autres métaux destinés à en rendre le travail plus facile, ou à modifier légèrement quelques-unes de leurs propriétés. Le tableau ci-après donne la composition des principaux bronzes employés :

	Cuivre.	Étain.	Zinc.	Fer.	Plomb.
Statues	90,10	9,90	»	»	»
Canons de gros calibre	90,10	9,90	»	»	»
Canons de petit calibre	93,00	7,00	»	»	»
Cloches (France)	78,00	22,00	»	»	»
Cloches (Angleterre)	80,00	10,10	5,6	»	4,3
Cymbales et tamtams	80,00	20,00	»	»	»
Timbres de pendules	71,00	27,00	»	2,00	»
Miroirs de télescopes	67,00	33,00	»	»	»
Médailles	96,00	3,50	0,5	»	»
Monnaies de cuivre	95,00	4,00	1,0	»	»

Laiton. — Le laiton, qui est essentiellement un alliage de cuivre et de zinc, contient très fréquemment une petite quantité d'étain ajouté, soit pour l'empêcher de graisser l'outil, soit pour augmenter sa ténacité. Le tableau ci-dessous montre dans quelles proportions l'étain intervient dans cet alliage :

	Cuivre.	Zinc.	Plomb.	Étain.	Usages.
Laiton de Stohlberg	65,80	31,80	2,20	0,20	ustensiles de ménage, chaudières.
— de Jemmapes	64,60	33,70	1,50	0,20	travail du tour.
»	64,20	35,00	0,40	0,40	tréfilerie.
— des doreurs	63,70	33,55	0,25	2,50	bronzes dorés.
— des armuriers	80,00	17,00	»	3,00	garnitures d'armes.
chrysocale	86 à 88	8 à 6	»	6,00	faux bijoux.
tombac jaune	88,88	5,56	»	5,56	menus objets.
bronze Keller	91,40	5,53	1,37	1,70	statues.

Nous signalerons encore parmi les alliages multiples renfermant de l'étain, une substance contenant : cuivre, 30; argent, 45; étain, 9; zinc, 9; plomb, 7. Cet alliage est malléable et présente une dureté comparable à celle de l'acier; il est employé pour la fabrication de certains rouages d'horlogerie.

Analyse des alliages de cuivre et d'étain. — La méthode suivante d'analyse, due à M. H. Sainte-Claire Deville, permet d'arriver rapidement à la connaissance précise de la quantité des différents métaux renfermés dans un bronze ou dans un laiton, que nous supposerons contenir : cuivre, étain, zinc, plomb, fer et silicium.

On prend environ 5 grammes de l'alliage, et on le traite, dans une petite capsule de porcelaine recouverte d'un entonnoir, par un excès d'acide azotique. Quand la dissolution est terminée, on évapore à sec afin de rendre l'oxyde d'étain et la silice complètement insolubles, on reprend alors par l'eau aiguisée d'acide nitrique qui laisse ces deux matières, on filtre, on lave et on dessèche le filtre, puis on le grille à l'air. Le mélange d'oxydes est pesé, introduit dans une nacelle de porcelaine, et traité par de l'hydrogène qui réduit le bioxyde d'étain, puis enfin par de l'acide chlorhydrique. La silice restée insoluble est filtrée, séchée et pesée avec les précautions habituelles.

La liqueur nitrique est évaporée de nouveau à sec, et le résidu calciné au

rouge sombre; on en pèse environ 2 grammes, que l'on place dans une petite nacelle de platine à l'intérieur d'un tube de verre de 15 centimètres de longueur, aussi étroit que possible, effilé à une extrémité, et fermé à l'autre bout par un bouchon qui ne sert que pendant les pesées. La nacelle, le tube et le bouchon sont tarés ensemble, et l'on ne fait la pesée des oxydes qu'après les avoir chauffés au rouge sombre dans le tube traversé par un courant d'air sec. Après la pesée, on remplace l'air par de l'hydrogène, et l'on chauffe jusqu'à ce que le système ne perde plus de poids, enfin l'on pèse de nouveau; il reste dans la nacelle un mélange de cuivre, de plomb, de fer et d'oxyde de zinc inaltéré.

On verse alors dans 200 à 300 grammes d'eau une quantité d'acide sulfurique pur capable de dissoudre environ le double du poids de fer et de zinc que l'on suppose être dans la nacelle; on fait bouillir la liqueur pour en bien chasser l'air, et on la laisse refroidir dans une fiole qui doit en être presque pleine, et bouchée. Quand elle est froide, on y introduit la nacelle et l'on agite souvent pour mettre les matières en suspension; l'oxyde de zinc et le fer se dissolvent, le cuivre et le plomb restent inattaqués; on laisse déposer quelques heures, on décante avec soin et on lave le résidu avec de l'eau bouillie. La solution contient les sulfates de zinc et de fer; on l'évapore à sec et l'on calcine le mélange dans un moufle pour réduire les sulfates en oxydes; on les pèse, puis on les humecte d'acide nitrique concentré jusqu'à parfaite dissolution du zinc; on évapore à sec, on chauffe doucement au bain de sable pour décomposer le nitrate de fer jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses; enfin l'on reprend par du nitrate d'ammoniaque avec quelques gouttes d'ammoniaque, de manière à dissoudre le zinc seul; on décante, on lave l'oxyde de fer, on le calcine et on le pèse, et son poids donne celui du zinc, puisqu'on connaît ce que pèse la somme des deux oxydes.

Restent le cuivre et le plomb. On les traite par un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique, puis on évapore à sec, on calcine à 400 degrés environ, et l'on pèse l'ensemble des deux sulfates; on reprend enfin par de l'eau qui dissout le sulfate de cuivre laissant celui de plomb dont on détermine le poids. On obtient par ce procédé le poids des différents métaux qui entraient dans l'alliage.

§ 13. — ÉTAIN ET FER

Quand on fond ensemble de l'étain et du fer, on obtient, d'après Bergmann, deux couches séparées: l'une d'elles contient 21 parties d'étain pour une de fer et constitue un alliage ductile, un peu plus dur que l'étain, et d'une teinte un peu plus foncée; l'autre contient 2 parties de fer et une d'étain; elle est peu ductile et très dure. En général, les alliages de fer et d'étain sont cassants; le fer diminue la malléabilité de l'étain, le durcit et ternit sa couleur.

L'alliage de 6 parties d'étain avec 1 de fer est dur et cassant; sous le nom d'*alliage polychrome*, nous le verrons employé à l'étamage du fer (§ 25). L'*alliage Budi*, formé de 89 d'étain, 5 de fer et 6 de nickel, a la propriété d'adhérer facilement à la fonte.

Alliages cristallisés. — Quelques alliages d'étain et de fer sont cristallisés. 1° Lassaigne en a obtenu un en distillant dans une cornue de fer l'alliage de mercure et d'étain qui sert à l'étamage des glaces; on décante l'étain fondu quand le mercure a distillé, et il reste des cristaux couverts d'étain qu'on enlève avec de l'acide chlorhydrique qui le dissout, tout en n'attaquant les cristaux que fort peu. On a obtenu ainsi des aiguilles de 5 à 8 millimètres de long sur 1/4 à 1/2 millimètre de large, présentant l'éclat et la couleur de l'acier poli; leur densité à 18 degrés est 8,373; elles sont cassantes et ne fondent qu'au rouge blanc intense; l'eau régale ne les attaque pas. Leur poudre, projetée dans la flamme d'une bougie, brûle en lançant de vives étincelles, et produisant des fumées blanches d'oxyde d'étain. Leur composition répond à la formule $SnFe^3$.

2° MM. H. Sainte-Claire Deville et Caron, en préparant le titanate de protoxyde d'étain qu'ils décomposaient par la silice pour reproduire le rutile, ont obtenu souvent, en dissolution dans l'étain métallique, une substance brillante, cristallisée en larges lames métalliques qui se feutrent avec une grande facilité. On les sépare de l'étain excédant à l'aide de l'acide chlorhydrique qui les altère à peine; leur composition répond à la formule FeSn.

3° Quand on dissout de l'étain des Indes dans l'acide chlorhydrique pour préparer le chlorure d'étain, il reste souvent un résidu inaltérable par les acides chlorhydrique et azotique; c'est une poudre cristalline que l'eau régale attaque et dont la densité est 7,446; l'analyse lui assigne la composition $FeSn^2$.

4° Avec l'alliage Cu^3Sn^7 provenant des produits du traitement des minerais d'étain à Schlackenwalde, Rammelsberg a observé aussi la présence de fines aiguilles, gris clair, dérivant probablement d'un prisme à base carrée, et que l'acide chlorhydrique ne dissout qu'avec lenteur; leur densité est 7,534; ce savant leur attribue la formule $FeSn^5$ ou $FeSn^6$.

§ 14. — ÉTAIN ET MAGNÉSIUM

L'alliage renfermant 85 d'étain et 15 de magnésium, est bleuâtre, dur et cassant; il décompose l'eau.

§ 15. — ÉTAIN ET MERCURE

L'étain se dissout très facilement dans le mercure, et cette dissolution s'accompagne d'un notable abaissement de température; 3 parties de ce dernier métal donnent avec 1 d'étain un amalgame cristallisé en cubes. La chaleur spécifique, rapportée au gramme, des alliages de mercure et d'étain est 0,0729 pour le composé HgSn; 0,0659 pour le composé $HgSn^2$.

Étamage des glaces. — Les amalgames d'étain, qui sont très brillants et inaltérables à l'air, servent à l'étamage des glaces; cette opération se fait en nettoyant la surface du verre avec beaucoup de soin, puis en la frottant avec un morceau de cuir et un peu d'amalgame pour enlever toute trace de poussière.

On étend alors une feuille d'étain sur une table horizontale, on la recouvre d'une couche de mercure, et l'on glisse la glace sur l'amalgame ainsi formé, de manière à repousser sa surface terne et à éviter l'interposition de bulles d'air. On charge la glace de poids, et enfin au bout de quelques jours on lui donne une position oblique pour faire écouler tout le mercure en excès; après quelques semaines, elle est recouverte d'un amalgame adhérent qui contient environ 4 parties d'étain pour 1 de mercure. Ce procédé d'étamage tend d'ailleurs à disparaître, depuis qu'on peut recouvrir les glaces d'une mince couche d'argent.

Étamage des ballons. — Si dans une solution de 1 partie d'étain dans 10 parties de mercure, on dissout à chaud 1 partie de plomb et 2 de bismuth, on obtient une substance qui adhère au verre avec une très grande énergie, et dont on se sert pour étamer les ballons incolores ou colorés; il suffit d'en verser une certaine quantité dans le ballon dont la surface bien propre et bien sèche a été légèrement chauffée; en le promenant sur tous les points de cette surface, il y adhère, et la revêt d'une couche mince miroitante qui durcit au bout de peu de temps.

§ 16. — ÉTAIN ET NICKEL

Ces deux métaux donnent un alliage blanc et cassant que l'on peut enflammer à une température très élevée.

§ 17. — ÉTAIN ET OR

Ces alliages durs et cassants se font avec contraction; ainsi l'alliage AuSn a pour densité 14,243 au lieu de 14,028, densité moyenne théorique. Les alliages contenant une quantité d'étain inférieure à celle qui correspond à la formule Sn^6Au, ont l'aspect vitreux et nullement cristallin; l'alliage Sn^8Au a la cassure grenue, et ceux qui renferment une plus grande proportion d'étain ont une grande tendance à cristalliser.

MM. Matthiessen et de Bose ont obtenu des cristaux volumineux dérivant d'un prisme droit à base carrée, et dont la composition répond à la formule Au^2Sn^{10}; leur couleur est celle de l'étain, mais ils prennent facilement une teinte bronzée à la suite d'une oxydation superficielle.

§ 18. — ÉTAIN ET PLATINE

En fondant le platine avec six fois son poids d'étain, et laissant refroidir lentement la masse, puis enlevant l'excès d'étain par de l'acide chlorhydrique, il reste un alliage disposé en géodes très belles et très élégantes. Ce sont des cubes, ou tout au moins des rhomboèdres dont l'angle est très voisin de 90 degrés, et dont les faces sont toujours peu miroitantes; la formule de ces cristaux est Pt^2Sn^3

§ 19. — ÉTAIN ET MÉTAUX DU PLATINE

MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray, qui ont étudié le précédent alliage, en ont préparé d'analogues avec les divers métaux que l'on rencontre dans la mine de platine.

1° **Étain et iridium.** — Quand on fond l'osmiure d'iridium avec 5 ou 6 fois son poids d'étain, qu'on maintient l'alliage au rouge vif dans un creuset de charbon, et qu'après l'avoir laissé lentement refroidir, on le traite par l'acide chlorhydrique, celui-ci dissout de l'étain et des traces d'iridium. La matière insoluble est formée d'osmium cristallisé, sous la forme d'une poudre très fine qu'on sépare à l'aide d'un tamis, et d'un alliage d'une grande dureté dont la formule est Sn^2Ir. Il se présente en gros cristaux brillants, dont toutes les faces ont entre elles une inclinaison de 90 degrés ; ce sont des cubes qui souvent se disposent en trémies analogues à celles du sel marin. Ces cristaux, qui ont parfois plusieurs millimètres de long, sont inattaquables par l'eau régale; au rouge vif l'acide sulfhydrique les décompose en donnant du bisulfure d'étain qui se volatilise, et un résidu d'iridium pur.

2° **Étain et palladium.** — Ce dernier, chauffé au rouge avec 5 ou 6 fois son poids d'étain, donne une masse qui, traitée après refroidissement par l'acide chlorhydrique, laisse des lamelles fines et brillantes de l'alliage Pd^3Sn^2. Elles sont analogues par leur forme et par leur composition à des alliages tout semblables que donnent par le même procédé l'argent et le cuivre, qui ont avec le palladium une grande analogie; ces alliages répondent aux formules Cu^3Sn^2 et Ag^3Sn^2.

3° **Étain et rhodium.** — En fondant ces deux métaux ensemble, puis traitant par l'acide chlorhydrique pour enlever l'excès d'étain, on obtient une substance cristalline noire et brillante, dont la composition est RhSn, et qui fond à haute température ; le chlore la transforme en bichlorure d'étain, et laisse un dépôt rouge rosé fixe, de protochlorure de rhodium insoluble dans l'eau régale.

4° **Étain et ruthénium.** — L'alliage Sn^2Ru est le plus beau que l'on puisse produire, il cristallise en cubes comparables par l'éclat et la dimension des cristaux, aux plus beaux échantillons de bismuth cristallisé. Pour le préparer, il suffit de chauffer au rouge, dans un creuset de charbon, du ruthénium avec 10 à 15 fois son poids d'étain. La matière refroidie, traitée par l'acide chlorhydrique, laisse une géode de magnifiques cristaux.

§ 20. — ÉTAIN ET PLOMB

Le plomb et l'étain fondus se dissolvent en toutes proportions, et le plomb jouit de la propriété singulière d'augmenter la dureté de l'étain. Ces alliages

sont plus blancs que l'étain; le plus dur et le plus tenace de tous a pour formule $PbSn^5$.

Quand on fond à l'air un alliage de plomb et d'étain, il s'oxyde, et, si l'on enlève successivement les couches d'oxydes qui se forment à la surface du bain, on voit que l'étain est constamment oxydé en proportion plus forte que le plomb; cela est tout naturel, la chaleur de formation du bioxyde d'étain, étant de 67 calories environ, tandis qu'en se combinant à l'oxygène, le plomb ne dégage que 25,5 unités de chaleur. Un alliage formé de 4 à 5 parties de plomb pour 1 d'étain brûle comme de l'amadou, en donnant un produit qui est peut-être une combinaison des deux oxydes, la *potée d'étain*. Cette substance est utilisée dans la fabrication des émaux, soit qu'on la fonde seule, soit qu'on lui ajoute avant la fusion un mélange de silice et d'un alcali.

La densité des alliages de plomb et d'étain est toujours différente de la densité théorique, tantôt il y a contraction et tantôt il y a dilatation; le point de fusion se trouve également beaucoup abaissé. Le tableau ci-dessous nous donne, d'après M. Riche, les densités de ces alliages, et leurs points de fusion déterminés par M. Kupffer :

	Densité théorique.	Densité expérimentale.	Différence.	Point de fusion.	Chaleur spécifique
				Degrés.	
Sn^5Pb	8,047	8,046	— 0,001	194	»
Sn^4Pb	8,193	8,195	+ 0,002	189	»
$Sn^3Pb^{1/2}$	8,289	8,2915	0,0025		»
Sn^3Pb	8,407	8,414	0,007	186	»
$Sn^2Pb^{1/2}$	8,562	8,565	0,003		»
Sn^2Pb	8,764	8,7662	0,0022	196	0,0450
$SnPb^{1/2}$	9,044	9,046	0,0020		»
$SnPb$	9,455	9,451	— 0,004	241	0,0407
$SnPb^2$	10,115	10,110	— 0,005		»
$SnPb^3$	10,437	10,419	— 0,018	239	»

On allie le plomb à l'étain pour en diminuer le prix, et aussi pour le rendr plus facile à travailler. Les principaux alliages employés sont les suivants :

	Étain.	Plomb.
Vases et mesures de capacité	82	18
Cuillers, flambeaux, etc.	80	20
Plats, vaisselle, fontaines	92	8
Alliage pour feuilles à thé, chocolat, tabac, etc.	36	64
Tubes pour siphons d'eau de Seltz.	56 à 74	44 à 26
Jouets d'enfants, soudure des ferblantiers	50	50
Soudure des plombiers	33	66
Brillants de Fahlun	60	40

La *soudure des ferblantiers* est remarquable par la facilité avec laquelle elle s'enflamme au rouge, et continue à brûler sans l'application de chaleur extérieure;

quelquefois même les oxydes formés s'échauffent au point de se volatiliser en partie.

Les *brillants de Fahlun* se fabriquent avec l'alliage très fusible formé de 60 d'étain pour 40 de plomb. On réunit quelques tubes de verre qui, soudés chacun à l'une de leurs extrémités, ont été taillés en manière de brillants et bien polis, puis on en forme la figure de brillants assemblés que l'on veut imiter, et on les plonge dans l'alliage liquide porté à une température assez peu élevée pour qu'il en reste une couche adhérente au verre. Celui-ci se recouvre ainsi d'une mince feuille d'alliage qui se détache facilement une fois refroidie, et qui figure alors un assemblage de pierres taillées en relief.

Alliages fusibles. — Ce sont des alliages *ternaires* d'étain, de plomb et de bismuth, caractérisés par leur fusibilité extrême. Les principaux d'entre eux sont :

1° L'*alliage de Newton* (8 de bismuth, 5 de plomb, 3 d'étain) qui fond à 94°,5. Si on le plonge rapidement dans l'eau froide, qu'on l'en retire de suite, et qu'on le prenne à la main, il redevient au bout de quelques instants assez chaud pour brûler la peau ; refroidi brusquement il présente une cassure lisse, brillante et presque vitreuse, tandis qu'elle est mate et grenue quand l'alliage s'est réchauffé comme il vient d'être dit. On en fait des cuillers qui se ramollissent et fondent dans une infusion bien chaude de thé.

2° L'*alliage de Darcet* (1 de plomb ; 1 d'étain ; 2 de bismuth) fond à 90 degrés. Suivant Ermann, la dilatation de cet alliage est très singulière ; si l'on représente par 100 son volume à zéro, il augmente régulièrement jusqu'à 44 degrés, température à laquelle il est 100,83, puis si on le chauffe davantage il se contracte, de sorte qu'entre 57 et 58 degrés, il présente le même volume qu'à zéro ; il continue ensuite à se contracter jusqu'à ce que à 68°,8 son volume devienne égal à 99,389, puis à partir de ce point il se dilate de telle sorte qu'à 87°,5 il atteint pour la troisième fois le même volume qu'à zéro.

3° L'*alliage de Rose* Bi^2Sn^2Pb (420 de bismuth ; 236 de plomb ; 207 d'étain) fond au-dessous de 100 degrés, et prend l'état pâteux longtemps avant cette température. Il se dilate régulièrement de zéro à 35 degrés, puis il se contracte jusqu'à 55 degrés, pour se dilater alors de nouveau brusquement jusqu'à 80 degrés; à partir de cette dernière température sa dilatation devient régulière.

La chaleur spécifique et la chaleur de fusion de ces derniers alliages, rapportées au gramme, sont :

		Chaleur spécifique à l'état solide.	Chaleur spécifique à l'état liquide.	Chaleur de fusion.
Alliage de Darcet.	$Bi^3Pb^2Sn^2$.....	0,0356	0,3895	— 0,004496
Alliage de Rose..	Bi^2PbSn^2.....	0,0490	0,4219	— 0,004687

4° L'alliage de 4 de bismuth, 2 d'étain et 3 de plomb, qui fond à 91°,6.

5° Enfin les alliages *quaternaires* renfermant avec ces trois métaux une certaine quantité de cadmium, et dont nous avons parlé plus haut (§ 10).

§ 21. — ÉTAIN ET POTASSIUM

2 parties de potassium et 7 d'étain se combinent quand on les chauffe, avec un faible dégagement de lumière, et donnent un alliage moins fusible que l'étain. Ceux qui sont plus riches en potassium s'enflamment fréquemment au contact de l'air; on peut les obtenir en calcinant un mélange d'étain et de crème de tartre. Ils sont altérables à l'air et moins fusibles que l'étain.

§ 22. — ÉTAIN ET SODIUM

Un alliage formé de 98 parties d'étain pour 2 de sodium possède une certaine malléabilité, mais néanmoins il se brise sous les coups répétés du pilon ou du marteau.

S'il renferme de 95 à 92 d'étain pour 5 à 8 de sodium, il se laisse déjà facilement réduire en poudre, et bien mieux encore s'il contient 88 d'étain pour 12 de métal alcalin; on obtient dans ce dernier cas une matière cristallisée, et blanc d'argent au moment où l'on vient de la couler.

L'alliage à 86 centièmes d'étain s'obtient en fondant dans un creuset de terre ordinaire 6 parties d'étain, auquel on ajoute par petites portions 1 partie de sodium humecté d'huile de naphte, dont les produits de décomposition sous l'action de la chaleur empêchent l'accès de l'air. Quand le sodium est fondu, on agite avec une tige de fer, et l'on obtient par refroidissement un alliage cristallin, blanc d'argent, qui ne se ternit pas dans l'air sec. Il est facile à pulvériser et moins facilement oxydable que l'alliage correspondant du potassium; on le conserve aisément en le recouvrant de sable quartzeux dans un flacon bouché.

L'alliage contenant 80 d'étain et 20 de sodium est formé d'une masse de cristaux fibreux d'un très beau blanc, il est très friable et se laisse pulvériser sans difficulté. Les alliages qui renferment 1 partie de sodium pour 3 à 4 d'étain, éprouvent au moment où ils se solidifient une augmentation de volume assez considérable pour faire éclater le creuset dans lequel on les a préparés.

Enfin on obtient des alliages d'étain et de sodium en calcinant l'étain en vase clos avec du bitartrate de soude.

Les alliages d'étain et de sodium sont, comme ceux qui renferment du potassium, moins fusibles que l'étain; ils s'oxydent à l'air humide, et sont employés dans les préparations des radicaux organo-métalliques contenant de l'étain (§ 159, 176, 208, etc.).

§ 23. — ÉTAIN ET ZINC

Ces deux métaux donnent des alliages qui tous sont plus durs que l'étain moins durs que le zinc, et d'autant plus mous qu'ils sont plus riches en étain. Ils sont moins malléables que ce métal, cependant un alliage de 1 de zinc pour

11 d'étain peut être réduit en feuilles extrêmement minces, brillantes, et qui sont utilisées pour l'argenture en faux.

Les alliages de zinc et d'étain éprouvent, quand ils se refroidissent, le phénomène de la liquation ; d'après Rudberg il n'existe qu'un seul alliage stable, renfermant 91,5 d'étain pour 8,5 de zinc et correspondant à la formule $ZnSn^6$. Cet alliage dur, sonore, fond à 204 degrés sans se liquater, tous les autres se séparent en deux parties, l'une formée de l'alliage stable fondant à 204 degrés, l'autre se solidifiant au-dessus de 204 degrés et renfermant des quantités variables des deux métaux ; Rudberg a trouvé les points de solidification suivants pour divers alliages de zinc et d'étain :

	Point de solidification. — Degrés.
$Sn^{12}Zn$.................	210
Sn^6Zn.................	204
Sn^4Zn.................	230
Sn^3Zn.................	260
Sn^2Zn.................	280
$SnZn$.................	320

Enfin, on a obtenu un alliage ternaire d'étain de zinc et de plomb qui fond à 168 degrés, et dont la composition répond à la formule Pb^3Sn^9Zn.

DÉPOT DE COUCHES MINCES D'ÉTAIN A LA SURFACE D'AUTRES MÉTAUX

Ces dépôts peuvent consister, comme dans le fer-blanc, en un alliage superficiel, ou bien ils sont constitués seulement par une couche d'étain adhérente au métal sous-jacent.

§ 24. — FER-BLANC

Le fer-blanc présente l'aspect, l'éclat et la couleur de l'étain, il conserve très bien son brillant à l'air, mais la moindre fissure qui met le fer à découvert ne tarde pas à donner une tache de rouille, qui s'étend peu à peu avec une assez grande rapidité.

Le fer-blanc se fabrique avec de minces feuilles de tôle, que l'on décape tout d'abord dans un bain d'acides sulfurique et chlorhydrique étendus où on les laisse plongées jusqu'à ce qu'elles soient devenues très brillantes, et que les taches noires aient entièrement disparu de leur surface ; on lave alors les feuilles à l'eau pure, on les frotte avec de l'étoupe et du sable et on les plonge dans un bain de suif pour les sécher complètement ; la feuille sèche est ensuite immergée dans un bain d'étain fondu, recouvert lui-même de graisse, et on l'y laisse une heure et demie environ avant de la retirer pour l'égoutter sur une grille de fer. Pendant cette opération la couche d'étain qui est en contact im-

médiat avec la lame de tôle s'est combinée avec elle, on a donc en réalité de la tôle recouverte d'un alliage de fer et d'étain, revêtu lui-même d'une couche d'étain. La feuille de fer-blanc, au sortir de l'étain, retient toujours un excès de ce métal qu'on lui enlève par le lavage. Cette opération consiste à plonger rapidement la feuille de tôle dans un bain d'étain pur, de manière à fondre celui qui la recouvre; on brosse la plaque retirée du bain, on la plonge de nouveau dans l'étain pour enlever les marques de la brosse, et on l'introduit enfin dans un bain de suif fondu où s'écoule l'excès d'étain. Au sortir du suif on nettoie avec soin la surface de la feuille, dont chaque mètre carré retient de 130 à 140 grammes d'étain.

Le fer-blanc possède la ténacité du fer avec l'inaltérabilité de l'étain, ce qui permet de l'utiliser dans bien des cas où l'emploi de la tôle serait impossible.

Le véritable fer-blanc est fabriqué avec de l'étain pur, mais on recouvre aussi le fer avec un alliage composé de 2 parties de plomb contre 1 d'étain. Les ustensiles de fer et de fer battu se recouvrent d'un alliage superficiel d'étain par un procédé analogue.

Moiré métallique. — Lorsqu'on plonge le fer-blanc dans une liqueur acide, on dissout la couche superficielle d'étain, et sa disparition met à nu les couches inférieures qui montrent des cristallisations très variées et des dessins chatoyants d'un bel effet. Le fer-blanc ainsi modifié constitue le *moiré métallique*.

Le fer-blanc destiné à la préparation du moiré doit être fabriqué avec de l'étain très pur, et revêtu d'une couche de ce métal plus épaisse que celle qui le recouvre d'ordinaire, si l'on veut des cristaux d'assez grandes dimensions. On chauffe légèrement la feuille de fer-blanc, puis à l'aide d'une éponge on y passe une couche bien égale d'une liqueur acide contenant 8 parties d'eau, 2 d'acide azotique et 3 d'acide chlorhydrique, ou bien 8 d'eau, 1 d'acide sulfurique et 2 d'acide chlorhydrique; on voit immédiatement apparaître les cristaux, et l'on arrête l'action de l'acide en plongeant le fer-blanc dans l'eau. On peut du reste modifier presque à volonté l'aspect du moiré, et la grandeur des cristaux, en refroidissant lentement le fer-blanc, ou en le refroidissant avec rapidité mais inégalement vite en ses différents points.

Le moiré s'altère à l'air et doit nécessairement être recouvert d'un enduit protecteur; on lave la feuille de fer moiré dans une lessive alcaline faible pour enlever les dernières traces d'acide, puis à l'eau pure, on le sèche rapidement, enfin on le recouvre d'un vernis transparent, incolore ou diversement coloré.

Utilisation des rognures de fer-blanc. — Le bon fer-blanc renferme de 5 à 9 centièmes d'étain, et ce sont les feuilles les plus minces qui en contiennent la plus forte proportion. Le fer français en retient de 1,5 à 2 centièmes de plus que le fer anglais, parce qu'on emploie en France des tôles plus ou moins rugueuses qui nécessitent un étamage plus profond; il y a donc intérêt à retirer des rognures demeurées sans emploi, tout l'étain qu'elles retiennent. On y arrive en les faisant bouillir dans de l'eau additionnée d'un mélange d'acides azotique et chlorhydrique, jusqu'à ce que l'étain ait complètement disparu, puis on ajoute

du zinc à la liqueur qui renferme des chlorures de fer et d'étain. Ce dernier métal se précipite sur le zinc sous forme spongieuse; on le lave, puis on le fond, ou bien on le dissout dans l'acide chlorhydrique, pour le transformer en protochlorure d'étain que l'on fait ensuite cristalliser.

§ 25. — ÉTAMAGE DU CUIVRE ET DE DIFFÉRENTS MÉTAUX

On entend par *étamage* l'opération qui consiste à recouvrir un métal d'une mince couche d'étain qui le préserve de l'oxydation. L'étamage est une opération fort ancienne, et il semble que l'invention en remonte aux Gaulois, qui appelaient *vasa incoctilia* leurs vases d'airain étamés; Pline ajoute qu'on se sert de l'étain pour recouvrir des vases de cuivre, qui présentent ainsi le double avantage de donner une saveur plus agréable, et d'être préservés de la rouille, *Stannum compescit æruginis virus* [Pline, *Hist. Nat.*, XXXIV, cap. 48. Ed. Lemaire]. On peut d'ailleurs étamer par voie sèche ou par voie humide.

Étamage par voie sèche. — Il s'applique au cuivre presque exclusivement. Pour étamer un vase de cuivre, on le chauffe, puis on le frotte avec du chlorhydrate d'ammoniaque; ce sel transforme en chlorure l'oxyde qui peut se trouver sur la surface et qui empêcherait l'adhérence de l'étain, et le frottement détache aisément ce chlorure. La surface étant parfaitement propre, on y introduit de l'étain pur, que l'on promène sur tous ses points, de telle sorte que le cuivre se recouvre partout d'une couche de ce métal; mais cette dernière est mince et ne résiste pas à l'usage. On en obtient une plus résistante, en remplaçant l'étain par l'alliage polychrome de Biborel (6 d'étain et 2 de fer), mais comme son application sur le cuivre est plus difficile, et nécessite l'emploi d'une température plus élevée, il arrive fréquemment qu'on mélange l'étain avec une quantité de plomb variant entre le dixième et le quart de son poids. Cet alliage donne sur le cuivre une couche plus épaisse et plus solide, mais qui n'est pas sans danger, en raison des qualités vénéneuses du plomb et de ses composés.

Essai rapide des étamages. — Pour s'assurer qu'un étamage ne renferme pas de plomb, le procédé de M. Fordos est le plus rapide, et son application est facile. A l'aide d'un tube de verre plongé dans l'acide azotique pur, on dépose une légère couche de ce liquide en un point quelconque de l'étamage suspecté, et au bout de quelques instants, on chauffe doucement afin de terminer la réaction et de chasser les dernières traces d'acide. On laisse refroidir; à la place où l'on a mis l'acide, il reste une tache blanchâtre, pulvérulente, d'oxyde d'étain, que l'on touche avec une goutte d'une solution à 5 pour 100 d'iodure de potassium qui n'attaque pas l'étain, mais qui jaunit le plomb. On obtient ainsi une coloration jaune, fort appréciable dès que l'étain contient 1 centième de plomb, et la teinte jaune est d'autant plus intense que l'étain renferme une plus forte proportion de ce métal.

Étamage par voie humide. — Il permet de déposer des couches d'étain

excessivement minces; on peut procéder à chaud, à froid, ou par voie galvanique.

Étamage à chaud. — Cette opération, qui porte aussi le nom de *blanchiment*, s'applique à de nombreux objets de cuivre ou de laiton, particulièrement aux épingles. On commence par les décaper en les faisant bouillir avec une dissolution de crème de tartre, puis on les introduit dans une bassine à fond plat où l'on dispose alternativement des couches d'épingles décapées, de grenaille d'étain et de crème de tartre ; on remplit la bassine de ces couches superposées, puis on ajoute de l'eau et on fait bouillir le tout pendant une heure. Il se forme un tartrate de potasse et de protoxyde d'étain, le zinc que contient le laiton le décompose, et une couche très mince et uniforme d'étain se dépose sur chaque morceau de laiton; l'opération est terminée au bout d'une heure, et la couche blanche demeure parfaitement adhérente au métal sous-jacent.

Le procédé suivant est plus avantageux que celui qui précède : on dissout dans 150 grammes d'eau, 15 grammes de protochlorure d'étain, et on ajoute à la solution 30 grammes de potasse caustique dissoute dans 300 d'eau. Les objets à blanchir sont disposés sur une feuille d'étain ayant la forme d'un entonnoir percé de trous, et placée elle-même dans un vase convenable. On verse dans ce dernier la solution d'étain, puis on chauffe, en agitant les objets à étamer avec une baguette d'étain. Au bout de quelques minutes ils sont recouverts d'une couche métallique blanc d'argent.

Pour étamer les objets de fer tels que clous, boutons, boucles, etc... on commence par les décaper en les plongeant dans un mélange de 10 parties d'eau avec 1 d'acide azotique et 1 d'acide sulfurique, puis, quand le décapage est complet, on laisse tomber dans le bain, goutte à goutte, une solution de sulfate ou d'acétate de cuivre qui recouvre les objets d'une couche de ce métal excessivement mince, et insuffisante pour supporter le dépôt d'étain. Pour appliquer une enveloppe plus parfaite de cuivre, on remue les objets, on les humecte avec une solution de protochlorure d'étain, et on les agite vivement dans une solution ammoniacale de sulfate de cuivre renfermant : 16 parties d'eau, 1 de sulfate de cuivre et assez d'ammoniaque pour redissoudre le précipité. Quand les objets sont ainsi recouverts de cuivre, il suffit de les faire bouillir quelque temps avec de la grenaille d'étain, dans une solution de crème de tartre contenant le tiers de son poids de protochlorure d'étain.

Étamage à froid. — On peut étamer facilement le fer à froid, qu'il soit en fils ou en plaques, en le passant dans une liqueur ainsi composée : on fait bouillir pendant une demi-heure 3 kilogrammes de farine de seigle dans 100 d'eau, on décante, et l'on ajoute à cette bouillie claire 106 kilogrammes de pyrophosphate de soude, 7 de protochlorure d'étain cristallisé, 67 de protochlorure d'étain neutre, et 100 à 200 grammes d'acide sulfurique. Le fer passé dans ce liquide se recouvre d'une couche d'étain.

Étamage par voie galvanique — On dissout de l'étain du commerce dans de l'acide chlorhydrique, on précipite par la potasse et on lave le précipité, puis on

le dissout dans de la potasse caustique ou dans du cyanure de potassium, et l'on ajoute à la liqueur de l'hydrate de chaux. On suspend comme de coutume dans ce bain les pièces à étamer attachées au pôle négatif de la pile, tandis que le pôle positif supporte des plaques d'étain ; presque tous les métaux industriels peuvent être étamés par ce procédé.

Si l'on ne veut pas avoir recours à l'emploi d'une pile, on peut encore se servir d'une solution de protochlorure d'étain dans une lessive assez concentrée de potasse ou de soude, chauffée entre 50 et 100 degrés. Cette liqueur est placée dans un vase au milieu duquel on en dispose un second en terre poreuse, renfermant une solution de soude caustique et un barreau de zinc; l'objet à étamer est introduit dans le vase extérieur, et on le fait communiquer avec le zinc par un fil conducteur. Si l'on prend le vase extérieur en étain, il rend au fur et à mesure à la dissolution le métal qu'elle dépose, et celle-ci est toujours en état de servir; quand la soude est saturée d'oxyde de zinc, on peut l'en débarrasser avec du sulfure de sodium qui donne un dépôt de sulfure de zinc, et régénère de la soude qu'on peut employer de nouveau.

En augmentant l'alcalinité du bain, l'opération peut être effectuée à la température ordinaire.

COMBINAISONS OXYDÉES DE L'ÉTAIN

PROTOXYDE D'ÉTAIN

§ 26. — HYDRATE DE PROTOXYDE D'ÉTAIN

Le protoxyde d'étain hydraté se produit quand on ajoute à une solution de protochlorure d'étain, ou d'un sel quelconque de protoxyde, de la potasse, de la soude, ou un carbonate alcalin; c'est un précipité blanc qui se rassemble avec facilité, et qu'on peut laver aisément par décantation tant que la liqueur renferme une certaine proportion de sel marin ou de chlorure de potassium. Il n'en est pas de même lorsque le lavage devient plus complet, l'hydrate reste très longtemps en suspension dans la liqueur qui, même après plusieurs jours de repos, demeure trouble et laiteuse; l'emploi d'un filtre est incommode pour le lavage de l'hydrate, qui s'y colle et en bouche les pores à la façon des matières gélatineuses.

L'hydrate de protoxyde d'étain pur est parfaitement blanc et très altérable, même si on le conserve sous une couche d'eau ; au bout de quelques mois il se transforme, on le voit se colorer en quelques points, les taches s'accroissent peu à peu et finalement l'hydrate se transforme en une matière cristallisée ; le long des parois du flacon se trouvent de petites houppes formées de fines aiguilles qui rayonnent d'un centre commun, tout l'hydrate est transformé alors en oxyde anhydre. Il faut noter que des traces de potasse ou de soude peuvent déterminer cette transformation et, étant donnée la difficulté que l'on éprouve

à laver l'hydrate, on ne peut guère être sûr de lui enlever les dernières traces de l'alcali qui a servi à le précipiter.

Cet hydrate mis en suspension dans de l'eau et bouilli avec elle, commence à s'altérer au bout d'une heure ou deux; un voile noir très léger apparaît à la surface du liquide et augmente peu à peu, mais même après plusieurs heures d'ébullition, une faible quantité seulement de l'hydrate s'est transformée en oxyde anhydre et noir.

L'hydrate blanc placé dans le vide à 14degrés sur de l'acide sulfurique, se change en une poudre jaune brun non cristallisée renfermant 22,94 d'eau, ce qui correspond à la formule SnO,2HO. Étalé en couche mince à la surface d'une capsule de porcelaine et chauffé à 110 degrés environ, il se transforme en petites écailles brunes faciles à réduire en une poudre jaune avec nuance rougeâtre; elle n'est pas cristallisée, mais elle constitue un nouvel hydrate défini, renfermant 8,87 d'eau, ce qui correspond à la formule 3SnO,2HO.

L'hydrate de protoxyde d'étain est formé avec dégagement de chaleur à partir de ses éléments, on a :

$$Sn + O + Eau = SnO \textit{ hydraté} + 34{,}9 \text{ calories.}$$

Action des acides sur l'hydrate de protoxyde d'étain. — Cet hydrate se dissout dans les acides en donnant des sels (§ 28 à 42), mais les choses se passent d'une façon différente, quand la quantité d'acide introduite est très faible par rapport à celle d'hydrate employé.

Acide chlorhydrique. — Lorsqu'à une quantité quelconque d'hydrate de protoxyde d'étain en suspension dans l'eau bouillante, on ajoute une goutte d'acide chlorhydrique pur, on voit l'hydrate se dissoudre au point où elle est tombée, et presque instantanément la couleur de l'oxyde se modifier; il devient rose, puis verdâtre, puis noir, et après quelques instants d'ébullition, tout est transformé en protoxyde anhydre cristallisé. Il est facile de se rendre compte du phénomène; le premier effet de l'acide chlorhydrique est de former une certaine quantité de protochlorure d'étain, en laissant libre seulement la quantité d'acide qui correspond à la dissociation du protochlorure par l'eau, dans les conditions de l'expérience; d'autre part, le chlorure d'étain formé, se combinant à l'oxyde en excès, donne un oxychlorure que l'eau décompose (§ 101), en produisant de l'oxyde anhydre cristallisé. A mesure que l'eau détruit l'oxychlorure, celui-ci se reforme aux dépens de l'hydrate, et bientôt, grâce à des réactions successives effectuées entre de très faibles quantités de matière, tout l'hydrate est changé en oxyde anhydre cristallisé.

Si la quantité d'acide ajoutée est un peu plus grande, la même transformation a lieu; mais elle demeure incomplète, et il reste dans la liqueur un nuage ou un trouble blanc, d'autant plus sensible que la proportion d'acide ajoutée est plus forte; c'est qu'alors la quantité de cet acide qui se trouve dans la liqueur est suffisante pour y permettre l'existence d'un oxychlorure (§ 101), et la preuve en est qu'en ajoutant de l'eau et continuant à faire bouillir, le précipité blanc disparaît en totalité, se transformant en cristaux olivâtres d'oxyde anhydre, qui présentent souvent l'aspect de paillettes transparentes d'un éclat argenté.

Les acides *bromhydrique, iodhydrique, acétique* (§ 41) se comportent de même; au contraire, les acides *sulfurique* (§ 28), *azotique* (§ 30), etc..., ne déterminent jamais la transformation de l'hydrate en protoxyde anhydre. D'une manière générale, les acides qui donnent, avec le protoxyde d'étain, des sels décomposables par l'eau en acide libre et sous-sel, celui-ci étant également détruit par l'eau bouillante en acide et oxyde libre, détermineront à l'ébullition la transformation de l'hydrate en oxyde cristallisé, et cela par le mécanisme expliqué plus haut. Les acides qui forment, au contraire, avec cet oxyde un sel non décomposable par l'eau, ou que l'eau dédouble en acide libre et un sous-sel sur lequel l'eau n'agit plus, ne détermineront jamais la transformation de l'hydrate.

Action des alcalis sur l'hydrate de protoxyde d'étain. — *Action de la potasse.* — 1° Si l'on met un excès d'hydrate d'oxyde d'étain en contact avec une dissolution très étendue de potasse à la température ordinaire, on n'observe rien tout d'abord, l'hydrate se dépose au fond du vase; mais, au bout de quelques jours, on voit apparaître au milieu de la masse quelques points noirs; ce sont des cristaux d'oxyde anhydre qui grossissent peu à peu aux dépens de l'hydrate environnant, et dont en même temps le nombre augmente, jusqu'à ce que tout l'hydrate soit transformé.

Une solution alcaline plus concentrée, agitée avec de l'hydrate d'étain, en dissout d'autant plus qu'elle est plus riche en alcali. Si elle est suffisamment concentrée, elle dépose au bout de quelques heures des cristaux d'oxyde anhydre en quantité d'autant plus forte que la liqueur était plus concentrée; ainsi l'on trouve :

Potasse (KO,HO) dissoute dans 1000 gr. d'eau.	Protoxyde (SnO) dissous dans 1 litre de liqueur après le dépôt d'oxyde anhydre.
Grammes.	Grammes
6	traces.
45	9
84	36

Quand la dissolution de potasse en renferme 400 grammes pour 1000 d'eau, les choses se passent de même; mais au dépôt d'oxyde cristallisé se trouvent mélangées quelques petites masses grises d'étain métallique et quelques paillettes cristallisées de stannate de potasse; la proportion d'étain augmente avec celle d'alcali, et dans une liqueur très riche, renfermant 1 partie de potasse (KO, HO) pour 2 d'eau, le phénomène s'exagère; saturée d'hydrate d'étain, puis filtrée, cette dissolution donne au bout de quelques heures un dépôt de paillettes violet foncé d'oxyde anhydre. Après vingt-quatre heures environ de repos, on voit surgir du milieu des paillettes de belles lames blanches et brillantes d'étain qui s'accroissent lentement; elles se développent, et se ramifient pendant plusieurs jours, après lesquels une tache grise d'étain réduit apparaît en un point de la couche de protoxyde cristallisé. Cette tache s'étend aux dépens du protoxyde, qui se recouvre d'arborescences métalliques, et qui bientôt disparaît tout entier, ne

laissant plus que de l'étain, mélangé de stannate de potasse en cristaux très brillants et très nets.

Il est à remarquer, en outre, que la dissolution de potasse, quelque étendue qu'elle soit, saturée d'hydrate de protoxyde d'étain, donne, quand on l'évapore dans le vide ou sous l'action de la chaleur, des cristaux de stannate de potasse.

2° Un mélange de potasse et d'hydrate de protoxyde d'étain absorbe très facilement l'oxygène en formant du stannate de potasse ; un tel mélange introduit dans une éprouvette remplie de ce gaz sur le mercure, en absorbe rapidement le triple de son volume. Agité au contact de l'air, il lui enlève de l'oxygène de la même façon.

L'ensemble de ces deux systèmes de réaction permet de comprendre aisément comment la potasse agit au contact d'un excès d'hydrate de protoxyde d'étain à froid. Tout d'abord, quelle que soit la dissolution, il se forme une petite quantité de stannate de potasse, grâce à l'oxygène dissous dans la liqueur et à celui qui est absorbé pendant qu'on agite le mélange au contact de l'atmosphère; ce stannate reste en dissolution. La potasse dissout alors de l'hydrate jusqu'à en être saturée, et celui-ci, au sein de la liqueur alcaline, se transforme au bout de peu de temps en protoxyde anhydre et cristallisé, moins soluble que l'hydrate. Si la solution est très étendue, elle pourra rester sursaturée quelques jours avant de donner un dépôt d'oxyde anhydre, et si la température n'est pas rigoureusement constante, l'hydrate en excès pourra successivement se dissoudre peu à peu, et se déposer ensuite sous la forme de cristaux anhydres, jusqu'à ce qu'il ait entièrement disparu; une liqueur concentrée dissout plus d'hydrate, et quand celui-ci devient anhydre, il se dépose plus rapidement sous la forme de cristaux.

Enfin, à mesure que la liqueur alcaline devient de plus en plus concentrée, la potasse en s'y dissolvant dégage moins de chaleur, et quand la concentration devient suffisante pour que le système SnO^2, KO *dissous* + Sn, dégage plus de calories que le système 2 SnO *hydraté* + KO *dissous*, une nouvelle réaction se produit, la formation du stannate de potasse avec dépôt d'étain, aux dépens du protoxyde cristallisé qui disparaît peu à peu. On comprend aisément, du reste, qu'à la température ordinaire la réaction soit lente dans un liquide en repos et dense, dont les différentes couches ne peuvent se mélanger que par voie de diffusion.

Les mêmes phénomènes se passent à toutes les températures; mais la destruction du protoxyde d'étain, avec formation de métal libre et de stannate alcalin, a lieu dans une liqueur d'autant moins concentrée qu'elle est plus chaude. Si la lessive alcaline est concentrée et bouillante, elle décompose le protoxyde en quelques instants, laissant à sa place une éponge grise d'étain métallique; quand elle renferme plus de 400 grammes de potasse (KO, HO) pour 1000 d'eau, elle noircit instantanément à l'ébullition l'hydrate d'étain qu'on lui ajoute, et au bout de quelques instants les parois du vase dans lequel on opère se revêtent d'une sorte de miroir terne, d'étain régénéré.

La *soude* se comporte d'ailleurs exactement comme la potasse.

Action de l'ammoniaque. — L'hydrate de protoxyde d'étain mis en suspen-

sion dans une solution saturée d'ammoniaque à 10 degrés, ne subit aucune transformation, même après plusieurs mois de contact. Si l'on chauffe, l'ammoniaque se dégage, mais le précipité d'hydrate ne noircit pas, lors même que l'on prolonge l'ébullition pendant longtemps, en renouvelant l'ammoniaque à mesure qu'elle s'évapore; il se dissout seulement des traces d'hydrate dans la liqueur alcaline. Au contact de l'air dépouillé d'acide carbonique, le protoxyde absorbe lentement l'oxygène et se transforme en bioxyde d'étain qui se dissout dans la liqueur.

Action des sels sur l'hydrate de protoxyde d'étain. — Les uns, tels que les chlorures de potassium et de sodium, n'ont aucune action; d'autres, comme le tartrate de potasse, l'oxalate de potasse, etc., forment avec lui des sels doubles (§ 38, 39); d'autres enfin, comme le protochlorure d'étain (§ 101), le chlorhydrate d'ammoniaque, etc., le transforment en protoxyde anhydre cristallisé.

Action du chlorhydrate d'ammoniaque. — Quand on fait bouillir de l'hydrate d'étain avec une solution étendue de ce sel, on n'observe rien tout d'abord; mais après quelque temps d'ébullition, sa couleur se fonce et l'on n'a bientôt plus que du protoxyde anhydre et cristallisé. En même temps la dissolution de sel ammoniac qui, au commencement de l'expérience, bleuissait très légèrement le papier de tournesol rouge, est devenue faiblement acide. On sait, en effet, que les sels ammoniacaux, le chlorure en particulier, sont dissociés dans leurs dissolutions, et que, si on les fait bouillir, ces dernières ne tardent pas à prendre une réaction acide par suite de la perte d'une certaine quantité d'ammoniaque. L'addition à l'hydrate de protoxyde d'étain, d'une solution bouillante de chlorhydrate d'ammoniaque, revient donc à mettre une petite quantité d'acide chlorhydrique en contact avec lui, et la cristallisation de l'oxyde a lieu comme cela a été expliqué plus haut.

La preuve que la transformation de l'hydrate est due à l'acide mis en liberté et non pas au sel lui-même, est facile à donner: il suffit, en effet, d'ajouter un peu d'ammoniaque au mélange bouillant d'hydrate d'étain et de chlorure d'ammonium; en renouvelant cette ammoniaque à mesure que la chaleur la chasse, on peut continuer indéfiniment l'ébullition sans voir apparaître l'oxyde cristallisé; mais, en abandonnant les choses à elles-mêmes, la chaleur fait disparaître peu à peu toute l'ammoniaque, la liqueur finit par devenir faiblement acide, et dès lors, la transformation de l'hydrate en protoxyde anhydre, commence pour se terminer au bout de quelques instants.

Si, quand la déshydratation est terminée, on prolonge l'ébullition avec le sel ammoniac, ce composé continue à se dissocier et perd d'autant plus d'alcali que l'ébullition dure davantage. L'acide chlorhydrique formé, attaque l'oxyde d'étain dès qu'il se trouve dans la liqueur en quantité supérieure à celle qui correspond à la dissociation du protochlorure, et alors celui-ci se forme peu à peu. Bientôt il se trouve à son tour en quantité suffisante pour que de l'oxychlorure d'étain puisse se produire, et à partir de ce moment la liqueur refroidie donne, outre le dépôt noir de protoxyde cristallisé, un précipité blanc, d'autant plus abondant que l'ébullition a été plus prolongée. C'est de l'oxychlorure (§ 101) qui était

dissous à chaud dans la liqueur, ou bien qui s'est formé par le refroidissement d'un liquide qui le décomposait à chaud, mais qui est assez riche en protochlorure d'étain pour permettre son existence à la température ordinaire.

§ 27. — PROTOXYDE D'ÉTAIN ANHYDRE

On peut l'obtenir soit amorphe, soit cristallisé.

Oxyde amorphe. — En faisant bouillir de l'hydrate d'étain avec de l'eau, on le transforme partiellement en une poudre noire et terne qui ne présente aucun indice de cristallisation (§ 26). L'hydrate desséché et doucement calciné dans un courant de gaz inerte, laisse une poudre noire de protoxyde d'étain, qui se dépose encore quand à une solution bouillante de protochlorure d'étain on ajoute une dissolution d'un carbonate alcalin.

En fondant dans une capsule de porcelaine un mélange de 4 parties de protochlorure d'étain cristallisé avec 7 de carbonate de soude, la masse se transforme bientôt en une pâte demi-fluide. Si l'on continue à chauffer, en agitant constamment la matière, toute l'eau se dégage et la masse devient bleu foncé; on la reprend par de l'eau bouillante, qui dissout le sel marin ainsi que l'excès de carbonate de soude, et il reste du protoxyde d'étain anhydre, noir bleuâtre, et non cristallisé.

Oxyde cristallisé. — L'oxyde d'étain cristallise dans un grand nombre de circonstances, et nous avons vu que les acides, les bases et les sels permettent de le préparer sous cet état; mais il n'est pas toujours identique à lui-même, et il peut se présenter sous des aspects assez divers; par exemple, l'oxyde produit dans une dissolution à 3 ou 4 centièmes de chlorhydrate d'ammoniaque se dépose en larges paillettes, brillantes, argentées, vert clair et transparentes; dans une liqueur plus concentrée, la transformation est plus rapide, mais en même temps la couleur de l'oxyde se fonce; il devient d'abord vert olive clair (dans une liqueur à 10 pour 100 de sel), puis vert olive, et vert foncé, dans une solution contenant 33 de sel ammoniac pour 100 d'eau. Il faut remarquer en outre que dans une même liqueur la couleur de l'oxyde obtenu est d'autant plus claire que l'on opère sur moins d'hydrate: ainsi une solution contenant 25 parties de sel ammoniac pour 100 d'eau, donne de l'oxyde olivâtre très clair, quand on la fait bouillir avec très peu d'hydrate, de l'oxyde vert foncé, si l'hydrate ajouté est en proportion plus considérable. Ces différences de couleur tiennent du reste à très peu de chose et ne modifient pas sensiblement les propriétés de l'oxyde cristallisé; c'est ainsi que sur des échantillons préparés dans des circonstances différentes, on a trouvé pour la densité les résultats ci-dessous:

1° Petits cristaux noirs d'aspect métallique, obtenus par la transformation très lente de l'hydrate dans une solution très étendue de potasse à froid. Densité à zéro : 6,600.

2° Oxyde bleu violacé foncé, très brillant, déposé dans des solutions moyennement concentrées et froides de potasse. Les cristaux sont moins nets que les

précédents et se groupent fréquemment de manière à former des lames de plusieurs millimètres de côté. Densité à 0° = 6,3254.

3° Oxyde vert foncé, produit dans des dissolutions bouillantes de chlorhydrate d'ammoniaque en opérant sur une quantité d'hydrate un peu notable. Cet oxyde violet noir, quand il est mouillé, devient vert foncé une fois sec ; il est formé de paillettes minces et légères, et est beaucoup plus volumineux que le précédent. Densité à zéro : 6,1083.

4° Oxyde vert olive très clair, obtenu dans les mêmes conditions que le précédent, mais en opérant sur très peu d'hydrate. Il est formé de paillettes douces au toucher et fines. Cet oxyde, encore plus volumineux que celui du n° 3, a pour densité à zéro : 5,9797.

5° Enfin l'oxyde obtenu dans des liqueurs très étendues de sel ammoniac, ou avec une goutte d'acide chlorhydrique, en opérant sur très peu d'hydrate, se présente sous la forme de lamelles larges, très légères, vert très clair, translucides, et ont un aspect brillant demi-métallique.

M. Varenne a obtenu du protoxyde d'étain anhydre sous la forme d'une poudre cristalline d'un noir bleu, tachant le papier comme le fait le graphite. Pour cela il précipite une solution de protochlorure d'étain par du cyanure de potassium ; il se forme un dépôt d'abord amorphe, mais qui au bout de quelques jours devient cristallin, et est alors constitué par des cubes ou des octaèdres microscopiques.

M. Fremy a préparé du protoxyde d'étain anhydre, d'un beau rouge de minium, en précipitant du protochlorure d'étain par l'ammoniaque, faisant bouillir pendant quelques minutes l'oxyde hydraté avec un excès de ce liquide, et desséchant enfin le précipité, à une température modérée, en présence du chlorure d'ammonium qui a pris naissance dans la réaction. On voit se former une matière d'un très beau rouge, qui perd sa couleur quand on la frotte avec un corps dur et qui prend alors une teinte olivâtre.

D'après M. Roth, l'hydrate d'étain dissous dans un léger excès d'acide acétique d'une densité égale à 1,06 s'en sépare peu à peu vers 50 degrés, sous la forme de grains cristallins pesants, compacts et rouge foncé.

Propriétés du protoxyde d'étain anhydre. — Le protoxyde d'étain est insoluble dans l'eau et dans les dissolutions alcalines étendues ; chauffé au contact de l'air, il brûle comme de l'amadou en donnant de l'acide stannique, et il s'oxyde très facilement dans un grand nombre de circonstances. Nous avons vu qu'en présence des solutions alcalines il s'empare de l'oxygène pour se changer en stannate alcalin ; il agit d'une manière analogue en présence du sel ammoniac. Si on le place dans une dissolution saturée de ce corps à 40 degrés environ, en remplaçant l'eau à mesure qu'elle s'évapore, l'oxyde change peu à peu de couleur, et finalement il se transforme en une poudre jaune clair insoluble dans les acides, qui est un hydrate de bioxyde d'étain $2SnO^2,HO$; le protoxyde dissous dans le sel ammoniac a absorbé l'oxygène de l'air de manière à se peroxyder totalement peu à peu. Cette oxydation est d'ailleurs fortement exothermique, car on a :

$$SnO\ \textit{hydraté} + O = SnO^2\ \textit{hydraté} + 33\ \text{calories}.$$

Quand on chauffe du protoxyde d'étain au rouge dans un tube de porcelaine au milieu d'un courant de vapeur d'eau, celle-ci éprouve une décomposition active, et le protoxyde noir se change en une belle poudre blanche de bioxyde d'étain. On a en effet :

$$SnO \textit{ solide} + HO \textit{ gaz} = SnO^2 \textit{ solide} + H + 4 \text{ calories environ.}$$

On en conclut que l'étain décompose la vapeur d'eau en donnant toujours du bioxyde, et non pas du protoxyde d'étain :

$$Sn + 2HO \textit{ gaz} = SnO^2 + 2H + 10 \text{ calories environ.}$$

Action de la chaleur. — Quand on chauffe du protoxyde d'étain cristallisé à l'abri du contact de l'air entre 300 et 310 degrés, il ne change ni d'aspect ni de couleur ; sa densité subit seulement une légère augmentation : ainsi de l'oxyde bleu violet, préparé dans une solution froide de potasse et dont la densité était 6,3254, a vu cette densité s'accroître légèrement et devenir égale à 6,4465, après avoir été maintenu quelques heures à 300 degrés.

Il n'en est plus de même si l'on porte les cristaux de protoxyde à une température voisine du rouge dans le vide, ou dans un courant de gaz inerte. On les voit décrépiter et se transformer en une poussière gris verdâtre qui a complètement changé de nature. En effet, tandis que l'oxyde employé était primitivement soluble tout entier, et sans difficulté, dans l'acide chlorhydrique froid, la matière verte n'est que lentement attaquée par ce réactif ; à chaud, l'action est plus rapide, mais il reste une poudre blanche, cristallisée, et insoluble, de bioxyde d'étain, pendant qu'il se sépare une éponge grise formée de petits cristaux d'étain métallique, et qui se dissout peu à peu dans la liqueur. Si du reste on répète l'expérience avec l'oxyde bleu violet cristallisé en larges lamelles, au moment où elles décrépitent on voit distinctement perler à leur surface des petites gouttelettes brillantes d'étain fondu, qui persistent après le refroidissement. L'analyse de cette matière montre qu'elle contient, outre l'étain, du bioxyde et du protoxyde de ce métal en proportions qui sont dans un rapport constant correspondant à la formule $SnO^2,2SnO = Sn^3O^4$. Le protoxyde d'étain se décompose donc sous l'influence de la chaleur en métal et acide stannique, qui se combine avec une portion du protoxyde non décomposé. Le même phénomène se produit, du reste, quelle que soit la variété d'oxyde cristallisé sur laquelle on opère.

Action des acides. — Le protoxyde d'étain est facilement attaqué par les acides anhydres ou hydratés ; on a, par exemple, avec l'acide chlorhydrique :

$$SnO \textit{ hydraté} + HCl \textit{ gaz} = SnCl \textit{ solide} + HO \textit{ gaz} + 12 \text{ calories environ.}$$
$$SnO \textit{ hydraté} + HCl \textit{ dissous} = SnCl \textit{ dissous} + HO \textit{ liquide} + 1,2 \text{ calories.}$$

Il donne naissance à des sels bien définis que nous allons successiveme étudier.

SELS DE PROTOXYDE D'ÉTAIN

§ 28. — SULFATES DE PROTOXYDE D'ÉTAIN

Sulfate neutre. — L'étain métallique n'est pas attaqué par l'acide sulfurique étendu et bouillant, mais l'eau s'évaporant peu à peu, il arrive un moment où le métal commence à se recouvrir de bulles d'hydrogène, et dès lors l'attaque continue, d'autant plus vive que l'acide est plus concentré. L'action commence quand l'acide sulfurique monohydraté est mélangé avec son poids d'eau à peu près, la surface de l'étain perd son brillant, devient moirée, et des bulles d'hydrogène se dégagent de tous ses points; il se forme en même temps du sulfate d'étai nanhydre SO^3, SnO qui peu soluble, même à chaud, dans la liqueur sulfurique, se dépose bientôt en aiguilles brillantes sur le fond du vase et sur les lames d'étain. Celles-ci se recouvrent ainsi graduellement d'une couche de sulfate qui les protège contre l'action de l'acide, ce qui ralentit beaucoup la réaction. En laissant refroidir la liqueur elle dépose de nouveaux cristaux de sulfate.

L'acide qui commence à attaquer l'étain correspond environ à la formule SO^3,7HO, et dégage une notable quantité de chaleur lorsqu'on le mélange à beaucoup d'eau. En fait, la réaction a lieu tant que les chaleurs de formation et de dissolution du sulfate d'étain, dans les conditions de l'expérience, font une somme supérieure au nombre de calories que dégagent la formation et la dissolution de l'acide sulfurique dans les mêmes conditions; or cette dernière somme varie beaucoup avec la quantité d'eau employée, et, quand elle devient supérieure à la première, l'attaque ne peut plus avoir lieu. L'expérience prouve qu'à la température de l'ébullition, c'est vers la composition SO^3,7HO que le changement de signe a lieu, de telle sorte que toute liqueur plus riche en acide attaque l'étain avec dégagement d'hydrogène, et que la réaction n'a plus lieu si la concentration descend au-dessous de cette limite.

Le sulfate d'étain peut s'obtenir encore en dissolvant, jusqu'à refus, de l'hydrate de protoxyde dans de l'acide sulfurique étendu, à la température ordinaire; la liqueur filtrée est fortement acide, incolore et transparente; évaporée dans le vide, elle ne tarde pas à déposer des aiguilles anhydres de sulfate de protoxyde d'étain.

Le sulfate d'étain affecte la forme de petites aiguilles incolores, transparentes, que la chaleur décompose en acide sulfureux et bioxyde d'étain; l'eau froide le dissout, mais elle le décompose en partie; de l'acide sulfurique se sépare jusqu'à ce que la liqueur en renferme une quantité suffisante, pour, conformément aux lois de la dissociation par les liquides, ne plus décomposer le sel neutre; en même temps, un sous-sulfate se dépose, et il se produit en quantité d'autant plus considérable que la température est plus élevée.

Sous-sulfate. — Le sous-sulfate d'étain a pour formule $2(SO^3, 3SnO), 3HO$; c'est une poudre cristalline d'un blanc légèrement jaunâtre. On peut l'obtenir directement en traitant un excès d'oxyde d'étain anhydre par de l'acide sulfurique

étendu et bouillant. L'oxyde noir se transforme en une poudre cristalline, lourde, d'un blanc jaune, et la liqueur renferme une quantité de sulfate neutre de protoxyde d'étain variable avec la proportion d'acide sulfurique qu'elle contenait primitivement. On voit que la décomposition du sulfate neutre d'étain s'effectue absolument comme celle du sulfate neutre de mercure, sous l'influence de l'eau.

L'eau, froide ou chaude, n'a pas d'action sur le sous-sulfate d'étain, elle modifie seulement un peu sa couleur, qui devient rouge clair à l'ébullition, ce qui tient à ce qu'alors il est anhydre; il devient rouge orangé quand on le chauffe vers 200 degrés et se dissout facilement à chaud dans les acides étendus. Ses propriétés rendent bien compte de ce qui se passe quand on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique à de l'hydrate d'étain en suspension dans de l'eau bouillante : il se forme d'abord du sulfate neutre, que l'eau dédouble en acide libre et sous-sulfate, mais comme ce dernier est inaltérable dans l'eau chaude, la réaction s'arrête presque immédiatement, et, pour cette cause, l'acide sulfurique se trouve compris au nombre des acides sous l'influence desquels la transformation de l'hydrate de protoxyde d'étain en oxyde cristallisé et anhydre ne saurait avoir lieu.

Sulfates doubles. — Le sulfate d'étain se combine aux sulfates alcalins pour former des sels doubles ; en évaporant un mélange de deux solutions de sulfate d'étain et de sulfate de potasse, M. Marignac a obtenu des aiguilles fines, légères, soyeuses et indéterminables. Il est probable qu'il existe deux combinaisons distinctes, car ce savant a obtenu, pour représenter la composition des cristaux, une fois la formule $KOSO^3, 2(SnO, SO^3)$, et une autre fois la formule $KOSO^3, SnOSO^3$.

Chlorosulfate. — En mélangeant des dissolutions chaudes et peu concentrées de protochlorure d'étain et de sulfate de potasse, M. Marignac a obtenu des petits cristaux assez éclatants, ayant la forme d'un prisme hexagonal régulier terminé par une pyramide à six faces. Leur composition répond à la formule $SnCl, 4(SnOSO^3, KOSO^3)$.

§ 29. — SULFITE DE PROTOXYDE D'ÉTAIN

Il se précipite sous la forme d'une poudre blanche, quand on verse une dissolution de sulfite de soude dans une autre de protochlorure d'étain ; l'eau le décompose, surtout à chaud, en donnant un sous-sel jaune qui n'a pas été analysé.

L'acide sulfureux dissous attaque l'étain et se réduit en partie; il se dépose du protosulfure d'étain noir, et la liqueur contient du protoxyde d'étain à l'état de sulfite ou d'hyposulfite.

§ 30. — AZOTATE DE PROTOXYDE D'ÉTAIN

L'acide azotique concentré dissout l'étain en le transformant en bioxyde, mais il n'en est plus de même quand il est très étendu; le métal se dissout

alors sans dégagement d'hydrogène, et il se produit dans la liqueur, avec du nitrate de protoxyde d'étain, une certaine quantité de nitrate d'ammoniaque.

L'acide azotique étendu et froid dissout aisément l'hydrate d'étain; la liqueur agitée avec un excès de cet oxyde, puis filtrée, est fortement acide, ne précipite pas par l'eau, et donne, quand on la chauffe, un dépôt gélatineux de bioxyde d'étain hydraté ; elle renferme des proportions rigoureusement équivalentes d'oxyde et d'acide. On en conclut que cette liqueur est une dissolution du nitrate SnO, AzO^5, et que celui-ci n'est pas décomposé par l'eau, ce qui explique, en laissant de côté la formation de l'acide stannique, comment l'addition de quelques gouttes d'acide nitrique à de l'hydrate de protoxyde d'étain en suspension dans l'eau bouillante, ne détermine pas une cristallisation d'oxyde anhydre.

La dissolution de nitrate d'étain peut être évaporée dans le vide sans se troubler, et arrive bientôt à consistance sirupeuse; si on laisse alors rentrer l'air pour ralentir l'évaporation, on finit par obtenir une masse molle, transparente, légèrement opaline, qui devient de plus en plus consistante et dure; elle se dissout très facilement dans l'eau froide et donne une liqueur qui présente tous les caractères des sels de protoxyde d'étain. Si l'on essaye de la dessécher davantage, elle détone spontanément, tout d'un coup, dégage quelques vapeurs nitreuses et se transforme en une masse blanche très volumineuse; l'azotate de protoxyde s'est détruit et transformé en une combinaison d'acide azotique et de bioxyde d'étain (§ 66). La même décomposition a lieu dès que la liqueur devient sirupeuse, si on continue à l'évaporer rapidement dans le vide, même à une température qui ne dépasse pas 13 degrés.

D'après Weber, l'oxyde d'étain hydraté et humide, versé peu à peu dans de l'acide nitrique de densité 1,20, maintenu à zéro, s'y dissout en donnant une solution parfaitement claire. Si, lorsqu'on a dissous un équivalent d'oxyde pour un d'acide, on refroidit la liqueur à —20 degrés, on obtient un abondant dépôt de cristaux transparents ayant l'aspect du chlorate de potasse; retirés des eaux mères, ils fondent immédiatement en un liquide incolore dont la composition paraît être $AzO^5, SnO, 10\,HO$.

Quand à une solution de ces cristaux on en ajoute peu à peu, et en remuant constamment, une de carbonate de soude, il se forme un précipité cristallin blanc de neige, qui, après dessiccation dans le vide, laisse des prismes rectangulaires dont la formule est $2\,AzO^5, 4\,SnO = AzO^5, 2\,SnO$. Ce corps est décomposé partiellement par l'eau et s'altère lentement à l'air. On peut le chauffer à 100 degrés, mais un peu plus haut il se décompose avec une violente détonation; il détone également par le choc ou le frottement.

Ce corps se produit aussi quand on traite par de l'étain métallique les nitrates tels que ceux de cuivre et d'argent, dont les métaux sont déplacés par l'étain.

§ 31. — PHOSPHATES DE PROTOXYDE D'ÉTAIN

Quand on mélange une dissolution neutre de protochlorure d'étain avec une de phosphate de soude ordinaire, faiblement acidulée par de l'acide acétique,

on obtient un volumineux précipité blanc qui devient bientôt grenu, cristallin, et qui s'attache aux parois du vase comme le phosphate ammoniaco-magnésien. Si l'on a mis le phosphate en excès, le composé obtenu a la composition $3SnO, PhO^5 + 2SnO, HO, PhO^5 + 3HO$; il est insoluble dans l'eau et ne se détruit pas à 100 degrés. Au rouge vif, il se décompose en acide phosphorique et bioxyde d'étain, avec séparation d'étain métallique.

Chlorophosphate. — Le précipité obtenu en présence de sel d'étain en excès en retient une certaine proportion, et sa composition répond à la formule $3SnO, PhO^5, SnCl, 2HO$. Il est inaltérable à l'air, l'eau froide ou chaude ne le décompose pas, et il perd une partie de son eau quand on le chauffe à 100 degrés.

§ 32. — PHOSPHITE DE PROTOXYDE D'ÉTAIN

Rose l'a préparé en mélangeant une solution de protochlorure d'étain avec du trichlorure de phosphore saturé d'ammoniaque. On obtient ainsi une matière insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide chlorhydrique, en donnant une liqueur qui joue le rôle d'un réducteur puissant, quand on la verse dans une dissolution d'un métal peu oxydable. Le phosphite d'étain soumis à l'action de la chaleur se boursoufle, noircit et fond, puis il dégage de l'hydrogène phosphoré mélangé de vapeurs de phosphore.

§ 33. — ARSÉNIATE DE PROTOXYDE D'ÉTAIN

Quand on mélange du protochlorure d'étain avec une dissolution d'arséniate de potasse en excès, on obtient un sel dont la composition est $2SnO, AsO^5, 2HO$; il se décompose au rouge en bioxyde d'étain et acide arsénieux.

Si la dissolution de sel d'étain a été employée en excès, on obtient alors un chloroarséniate analogue au chlorophosphate décrit plus haut (§ 31). Sa formule est $3SnO, AsO^5 + SnCl, 2HO$. Il se décompose sous l'influence de la chaleur en dégageant des vapeurs blanches, acides, et laisse un dépôt miroitant d'arsenic métallique.

§ 34. — ANTIMONIATE DE PROTOXYDE D'ÉTAIN

L'antimoniate de potasse versé dans un excès de protochlorure d'étain acidulé par l'acide acétique, donne un précipité blanc floconneux, très facilement décomposable, d'un antimoniate d'étain $2SnO, SbO^5$.

§ 35. — ARSÉNITE DE PROTOXYDE D'ÉTAIN

Il se produit sous la forme d'un précipité gélatineux, qui s'agglomère bientôt

en une poudre blanche insoluble dans l'eau; elle fond sans se décomposer à température élevée.

§ 36. — CARBONATES DE PROTOXYDE D'ÉTAIN

Carbonate neutre. — M. H. Sainte-Claire Deville a préparé le carbonate $2SnO, CO^2$ en opérant de la manière suivante: On remplit un flacon avec une solution concentrée de bicarbonate de soude, on ajoute quelques morceaux de protochlorure d'étain cristallisé, et l'on ferme le flacon quand une partie de l'acide carbonique s'est dégagée; le carbonate se dépose au bout de quelques jours sous la forme d'une poudre cristalline pesante, formée de petits mamelons microscopiques chargés de facettes brillantes. Il se décompose très rapidement à l'air en devenant jaune, et même dans l'eau chargée de bicarbonate de soude où il devient noir.

Carbonates doubles. — On obtient un résultat différent quand on remplace dans cette expérience le bicarbonate de soude par celui d'ammoniaque : en laissant tomber quelques cristaux de protochlorure d'étain dans un flacon à moitié plein d'une solution saturée de ce sel, il se dégage de l'acide carbonique; si l'on ferme le flacon avant que ce dégagement ait cessé et qu'on le retourne, le goulot plongé dans l'eau pour maintenir une légère pression à son intérieur, on trouve au bout de vingt-quatre heures, à la partie inférieure du flacon, une couche de cristaux blancs et soyeux qui s'en détachent sans difficulté. Leur composition est celle d'un carbonate double ayant pour formule $2CO^2AzH^4O, CO^2 2SnO, 3HO$. Les cristaux paraissent formés de petits prismes hexagonaux appartenant au système rhomboédrique; l'eau froide, ainsi qu'une faible élévation de température, les décompose en eau, acide carbonique, ammoniaque, et protoxyde d'étain anhydre et noir. L'application brusque d'une chaleur plus intense les décompose de la même façon, mais en donnant de l'oxyde olivâtre.

Dans les mêmes circonstances, il se forme avec le protochlorure d'étain et le bicarbonate de potasse des aiguilles soyeuses comme l'asbeste, dont les propriétés sont analogues à celles du composé précédent, et qui présentent la formule analogue $2CO^2KO, CO^2 2SnO, 2HO$.

§ 37. — BORATE DE PROTOXYDE D'ÉTAIN

Il se précipite sous la forme d'une poudre blanche insoluble qui s'agglomère en grains cristallisés, quand on décompose une solution de protochlorure d'étain par le borax. Sous l'action d'une température élevée cette matière fond et donne une masse vitreuse et opaque.

§ 38. — OXALATES DE PROTOXYDE D'ÉTAIN

Oxalate neutre. — L'oxalate neutre $C^4O^6, 2SnO$ s'obtient en mélangeant une

solution d'acétate de protoxyde d'étain avec une dissolution chaude d'acide oxalique. C'est une poudre cristalline insoluble dans l'eau froide, et que l'eau bouillante décompose partiellement en donnant un sous-oxalate. Il est très peu soluble dans l'acide oxalique, et davantage dans les acides minéraux étendus et chauds; l'acide chlorhydrique concentré et bouillant le décompose en acide oxalique et protochlorure d'étain. On peut encore l'obtenir par double décomposition en versant de l'acide oxalique dans du protochlorure d'étain.

Oxalates doubles. — L'oxalate d'étain se dissout bien dans une solution concentrée et bouillante d'oxalate d'ammoniaque; si l'on ajoute de l'alcool à la liqueur refroidie, il se dépose bientôt de petits cristaux, que l'on obtient plus facilement encore en dissolvant de l'hydrate de protoxyde d'étain dans une solution de bioxalate d'ammoniaque. Ces cristaux ont pour formule C^4O^6, SnO, AzH^4O, HO; ils sont efflorescents, sucrés, et lorsqu'on les chauffe ils fondent, puis détonent violemment.

Quand on traite l'hydrate d'étain par du bioxalate de potasse, ou même par une dissolution chaude d'oxalate neutre, on obtient de petits cristaux prismatiques, transparents, isomorphes avec le sel ammoniacal précédent, et dont la formule C^4O^6, SnO, KO, HO est tout à fait analogue. Ce composé se dissout dans l'eau, froide ou chaude, en donnant une liqueur à réaction acide, d'un goût d'abord sucré, puis amer. Il ne se décompose pas à 100 degrés.

En remplaçant l'oxalate de potasse par celui de soude, on obtient des cristaux anhydres, de l'oxalate double C^4O^6, SnO, NaO.

§ 39. — TARTRATES DE PROTOXYDE D'ÉTAIN

Tartrate acide. — Le tartrate $C^8H^4O^{10}, SnO, HO$ s'obtient comme l'oxalate, en versant de l'acétate de protoxyde d'étain dans une solution bouillante d'acide tartrique. On observe d'abord la formation d'un nuage léger qui ne tarde pas à disparaître, et on continue à verser l'acétate jusqu'à ce que la liqueur commence à cristalliser; le tartrate se dépose par refroidissement en petits prismes blancs à base rectangulaire. On l'obtient aussi en précipitant le protochlorure d'étain par du tartrate neutre de potasse. C'est un sel qui se dissout dans l'eau froide ou chaude, sans se décomposer.

Tartrates doubles. — En traitant les bitartrates de potasse ou d'ammoniaque par de l'hydrate de protoxyde d'étain, on obtient facilement des cristaux de tartrates doubles, analogues aux oxalates précédemment décrits.

§ 40. — CITRATE DE PROTOXYDE D'ÉTAIN

Il s'obtient comme ceux qui précèdent, en versant une solution d'acétate d'étain dans de l'acide citrique bouillant; il se dépose par le refroidissement des cristaux de citrate décomposable par l'eau.

§ 41. — ACÉTATES DE PROTOXYDE D'ÉTAIN

Biacétate. — L'étain métallique est attaqué par l'acide acétique concentré avec dégagement d'hydrogène, mais on obtient plus facilement un acétate, en traitant par un excès d'hydrate d'oxyde d'étain de l'acide acétique pur, étendu de 7 à 8 fois son volume d'eau; la liqueur filtrée est transparente et fortement acide; évaporée dans le vide à 14 degrés, en présence de potasse et d'acide sulfurique, elle abandonne peu à peu son eau et son acide libre. On voit apparaître d'abord de petites aiguilles sur les bords du vase, puis au fond, des mamelons formés de cristaux accolés, et finalement tout se prend en une masse de cristaux enchevêtrés les uns dans les autres. On a là un biacétate dont la formule est :

$$2(C^4H^3O^3), SnO, HO, 2HO = C^4H^3O^3SnO, C^4H^4O^4, 2HO.$$

Ce composé, soumis à l'action de la chaleur, fond en un liquide jaune clair, qui se prend par refroidissement en une masse radiée, cristalline et nacrée. Chauffé davantage, il laisse échapper de l'acide acétique, puis se détruit avec formation de composés pyrogénés. L'eau froide le dédouble en acide acétique et sous-acétate qui se dépose, puis, quand par suite de cette décomposition la liqueur est devenue assez riche en acide libre, le biacétate se dissout simplement. Il suffit alors d'ajouter de l'eau, pour observer une décomposition nouvelle, d'autant plus rapide qu'on opère à température plus élevée.

Sous-acétate. — Le sous-acétate desséché à 100 degrés a une composition qui répond à la formule $C^4H^3O^3, 6\,SnO = C^4H^3O^3SnO, 5\,SnO$; l'eau bouillante le décompose en acide acétique et protoxyde d'étain qui, dans ces conditions, se sépare sous la forme de cristaux noirs.

Il résulte de ces propriétés que si à de l'hydrate d'étain en suspension dans de l'eau bouillante on ajoute quelques gouttes d'acide acétique, l'hydrate se transforme peu à peu en oxyde anhydre, noir ou vert. Si une fois la déshydratation opérée on continue à verser peu à peu de l'acide acétique, on voit progressivement les cristaux noirs blanchir et se transformer d'abord en sous-acétate, puis en biacétate. Lorsque la quantité d'acide que le liquide renferme est suffisante pour ne pas décomposer ce dernier, il se dissout, mais l'addition d'eau à cette liqueur y détermine la formation d'un précipité de sous-acétate, qui, si l'on porte à l'ébullition la solution ainsi étendue, augmente d'abord, puis noircit; finalement dans une liqueur suffisamment étendue, il ne reste que de l'oxyde anhydre et cristallisé.

Le mécanisme de ces transformations est tout à fait analogue à celui de la déshydratation par l'acide chlorhydrique (§ 26); les quelques gouttes d'acide acétique ajoutées à de l'hydrate d'étain mis en suspension dans l'eau bouillante forment un peu d'acétate immédiatement dédoublé par l'eau en acide et sous-acétate, et ce dernier lui-même se sépare en acide, et oxyde qui est anhydre dans ces conditions. Or, d'un côté, la combinaison de l'acide et de l'oxyde dégageant

de la chaleur, l'acétate tend à prendre naissance; de l'autre, ce sel est immédiatement détruit par l'eau; il y a donc, ici encore, succession de réactions inverses entre des quantités très petites de matière, mais comme l'oxyde hydraté est plus facilement attaqué par l'acide acétique que l'oxyde anhydre, c'est à ses dépens que se formera sans cesse l'acétate, que l'eau détruit à mesure qu'il se produit en donnant de l'oxyde anhydre. C'est ainsi que de proche en proche, sous l'influence de quelques gouttes d'acide acétique, l'hydrate se transforme totalement et rapidement, en oxyde anhydre et cristallisé.

§ 42. — LACTATE DE PROTOXYDE D'ÉTAIN

Une solution acide de protochlorure d'étain donne, quand on la mélange avec du lactate de soude, un précipité blanc cristallin de lactate d'étain, $C^6H^5O^5, SnO$. Ce sel est insoluble dans l'eau froide, très soluble dans l'acide chlorhydrique étendu; l'acide acétique le dissout aussi, mais à la suite d'une ébullition prolongée.

BIOXYDE D'ÉTAIN

§ 43. — HYDRATE DE BIOXYDE D'ÉTAIN

Le bioxyde d'étain hydraté peut affecter différentes formes, caractérisées par des propriétés assez différentes.

Acide métastannique. — L'étain est violemment attaqué par l'acide azotique concentré, qui le transforme en une poudre blanche à laquelle on donne le nom d'*acide métastannique*. C'est une matière toujours hydratée qui, desséchée dans l'air sec, présente la composition $Sn^5O^{10}, 10HO$; elle perd une partie de son eau quand on la maintient quelque temps à 100 degrés, et répond alors à la formule $Sn^5O^{10}, 5HO$.

L'acide métastannique est insoluble dans l'ammoniaque, mais si après l'avoir dissous dans la potasse ou dans la soude, on précipite la liqueur à l'aide d'un acide, on obtient un produit gélatineux qui diffère du précédent en ce que l'ammoniaque le dissout presque en toute proportion; la même matière se forme encore quand on traite l'étain par de l'acide azotique, en ayant soin d'empêcher toute élévation de température au-dessus de zéro. L'acide gélatineux ne diffère de l'acide métastannique ordinaire que par de l'eau, car il donne avec les bases des sels de même composition; bien lavé, puis séché à l'air libre à la température ordinaire, il correspond à la formule $Sn^5O^{10}, 20HO$; c'est alors une masse blanche à reflets soyeux, qui chauffée à 55 degrés perd de l'eau et se transforme en une matière blanche, vitreuse, opalescente et friable, contenant $Sn^5O^{10}, 10HO$, et redevenue insoluble dans l'ammoniaque. Elle se comporte de même quand on la fait bouillir quelques instants avec de l'eau.

L'acide métastannique est insoluble dans les acides azotique ou sulfurique

étendus, mais il se dissout en grande quantité dans l'acide sulfurique concentré (§ 64) et chaud, en donnant une combinaison soluble dans l'alcool et dans l'eau ; la solution aqueuse portée à l'ébullition laisse déposer une partie de son acide, et celui-ci conserve alors la même composition (19,6 pour 100 d'eau) qu'avant d'être traité par l'acide sulfurique, ainsi que son insolubilité dans l'ammoniaque.

L'acide métastannique est lentement attaqué par la lumière solaire qui le colore en brun rouge foncé.

Acide stannique. — On nomme ainsi le bioxyde d'étain obtenu en décomposant le bichlorure par un alcali, ou par les carbonates de baryte ou de chaux. C'est un précipité gélatineux qui se lave assez facilement sur le filtre, et qui dans cet état se dissout totalement dans l'acide nitrique étendu, en le neutralisant ; la solution possède une saveur astringente, ne se décompose pas à l'air si ce n'est quand elle est très étendue, et dans ce cas on empêche la décomposition en ajoutant du nitrate d'ammoniaque qui redissout le précipité quand il s'en est produit un ; sous l'influence de la chaleur, et dès 50 degrés, l'oxyde d'étain se dépose en presque totalité.

L'acide stannique se dissout également dans l'acide sulfurique étendu.

Séché dans le vide à la température ordinaire, sa composition répond à la formule $SnO^2, 2HO$, et les sels qu'il donne sont absolument différents de ceux que produit l'acide métastannique (§ 45). Quand on le chauffe légèrement il perd sa solubilité dans les acides étendus et se transforme en acide métastannique ; il en est de même quand on le fait bouillir avec de l'eau.

États isomériques de l'hydrate de bioxyde d'étain. — Entre l'acide métastannique $Sn^5O^{10}, 10HO$ et l'acide stannique $SnO^2, 2HO$, M. Musculus a cru reconnaître l'existence de composés intermédiaires. Voici le résumé de ses observations :

(*a*) L'acide stannique fraîchement lavé est soluble dans les acides chlorhydrique et azotique concentrés, ainsi que dans la potasse caustique; celle-ci ajoutée en excès donne un précipité cristallin de stannate de potasse.

(*b*) Cet acide conservé dans l'eau se modifie au bout de quelques heures, ou d'une journée, suivant la température ambiante, et devient insoluble dans l'acide azotique concentré ; il se dissout encore dans l'acide chlorhydrique et dans la potasse, mais le précipité produit par un excès de cette base n'est plus cristallin.

(*c*) L'acide conservé dans l'eau pendant cinq ou six jours, est devenu insoluble dans l'acide chlorhydrique au maximum de concentration, ainsi que dans l'acide nitrique ; de plus, ce dernier le précipite de sa dissolution dans la potasse.

(*d*) Si l'acide reste dans l'eau pendant plus longtemps, il acquiert les propriétés de l'acide métastannique.

Les formes (*b*) et (*a*) se dissolvent dans l'acide nitrique, et dans l'acide chlorhydrique concentré en présence des chlorures alcalins ; l'hydrate métastannique est insoluble dans ces conditions ; cette propriété, qui le distingue des deux formes (*b*) et (*a*), permet d'établir en même temps que ces dernières ne sont pas des mélanges d'acides stannique et métastannique, car si on mêle au

premier un peu de ce dernier, qu'on dissolve le tout dans la potasse, puis qu'on ajoute de l'acide chlorhydrique ou de l'acide nitrique, on voit apparaître un précipité, ce qui n'a pas lieu avec les acides (*b*) et (*a*).

Comme en combinant ces hydrates différents avec la potasse, on obtient des stannates, qui, pour une même proportion d'alcali, renferment des quantités d'acide (SnO^2, HO) qui sont entre elles comme 1, 2, 3 et 5, M. Musculus admet qu'entre les termes SnO^2, HO (acide stannique), et $Sn^5O^{10}, 5HO$ (acide métastannique), on doit intercaler les hydrates $Sn^2O^4, 2HO$ et $Sn^3O^6, 3HO$; de plus MM. Schiff et Tschermak ont rencontré un stannate de protoxyde d'étain auquel ils attribuent la composition $Sn^6O^{12}, SnO, 3HO$ ou $4HO$; enfin MM. Weber et Rose en versant de la potasse caustique dans une solution chlorhydrique d'acide métastannique jusqu'à redissolution du précipité, puis de l'alcool, ont obtenu un stannate de potasse auquel ils donnent la formule Sn^7O^{14}, KO, HO. Il y aurait donc lieu d'admettre six hydrates stanniques isomères, et de condensation différente, à savoir :

SnO^2, HO (acide métastannique),
$Sn^2O^4, 2HO$,
$Sn^3O^6, 3HO$,
$Sn^5O^{10}, 5HO$ (acide stannique),
$Sn^6O^{12}, 6HO$,
$Sn^7O^{14}, 7HO$.

Les expériences suivantes viendraient, d'après M. Musculus, à l'appui de cette manière de voir.

En attaquant l'acide métastannique par de la potasse caustique, on le ramène à l'état d'acide stannique. Si, au lieu de potasse fondue, on emploie ce réactif en solution concentrée et bouillante, on constate la formation de stannates intermédiaires entre le stannate et le métastannate de potasse, et qui se déposent successivement; ces sels devenant de plus en plus solubles à mesure que leur condensation diminue, ce n'est plus que dans une solution tout à fait concentrée qu'on voit apparaître des cristaux du stannate SnO^2, KO.

L'acide chlorhydrique agit d'une manière analogue. Quand on le fait bouillir avec de l'hydrate métastannique pendant trente minutes environ, on obtient un premier dépôt, combinaison de cet hydrate avec l'acide chlorhydrique. La liqueur décantée, étant traversée par un courant de ce gaz jusqu'à en être saturée, donne un nouveau précipité, qui renferme non plus de l'acide métastannique, mais l'hydrate $Sn^3O^6, 3HO$; enfin, l'eau mère acide, décantée de nouveau et évaporée, donne une masse cristalline très déliquescente, partiellement soluble dans l'éther, et de laquelle on peut extraire un hydrate complètement soluble dans l'acide chlorhydrique très concentré, mais partiellement insoluble dans l'acide azotique, et répondant à la formule $Sn^2O^4, 2HO$.

Ces résultats manquent de netteté, et de nouvelles recherches sont nécessaires pour élucider cette question difficile; cependant il semble résulter de tout ce qui précède, que l'hydrate de bioxyde d'étain est susceptible d'éprouver un certain nombre de modifications, et qu'il se polymérise de façons diverses en donnant naissance à des substances dont les propriétés sont plus ou moins diffé-

rentes. Deux de ces états polymériques, SnO^2, HO et $Sn^5O^{10}, 5HO$, sont particulièrement nets, et donnent naissance à deux séries de sels qui diffèrent complètement l'une de l'autre tant par leurs propriétés que par leur composition (§ 45).

Acide stannique colloïdal. — On le prépare en soumettant à la dialyse une solution de bichlorure d'étain additionnée d'un alcali, ou de stannate de potasse mélangée d'acide chlorhydrique. Dans les deux cas il se forme d'abord une gelée incolore sur le dialyseur, mais à mesure que les sels se diffusent, elle se peptise de nouveau, grâce à la petite quantité d'alcali libre qui reste en présence; celle-ci peut à son tour être éliminée par une diffusion prolongée, et l'on accélère sa disparition en ajoutant à la masse quelques gouttes de teinture d'iode. L'oxyde d'étain ainsi obtenu est soluble dans l'eau, mais la solution se coagule sous l'influence de traces d'acide chlorhydrique ou d'un grand nombre de sels.

Quand on oxyde de l'étain par de l'acide azotique, en n'ajoutant le métal que peu à peu et en maintenant le vase où s'opère la réaction dans un mélange réfrigérant, on peut en dissoudre des quantités considérables sans former de précipité. La liqueur revenue à la température ordinaire est parfaitement limpide et mobile, mais au bout de quelques heures elle se prend en une gelée transparente. Cette coagulation a lieu du reste d'autant plus vite, que la solution de bioxyde d'étain a été préparée dans un plus grand degré de concentration.

§ 44. — BIOXYDE D'ÉTAIN ANHYDRE

Le bioxyde d'étain anhydre peut, comme le protoxyde, se présenter à l'état amorphe ou sous la forme de cristaux.

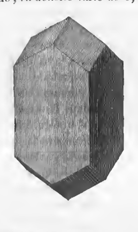
Bioxyde d'étain amorphe. — On l'obtient par la calcination de l'un quelconque de ses hydrates; il est alors jaune et d'une grande dureté; on peut le préparer aussi en calcinant l'étain à l'air, ou en grillant le protoxyde.

Bioxyde d'étain cristallisé. — On le rencontre dans la nature où, sous le nom de *cassitérite*, il constitue le principal minerai d'étain. La cassitérite se trouve en cristaux parfois très nets dans des filons anciens, accompagnée de fluorine, mispickel, wolfram, topaze, apatite, etc..., molybdène sulfuré, pyrites arsenicales, etc.; elle est rarement incolore, contenant presque toujours une petite quantité d'oxydes de fer, de manganèse, et plus rarement de tantale. Les cristaux ont un éclat adamantin et sont quelquefois transparents ou translucides; le plus souvent ils sont opaques et d'un brun rouge pâle, parfois noirs, gris, jaunes ou verts. On en rencontre aussi en amas, en veinules très disséminées dans les terrains anciens, ou en masses concrétionnées dans des alluvions qui proviennent de la désagrégation de ces terrains.

La cassitérite cristallise en prismes droits à base carrée (fig. 1) présentant les modifications h^1, a^1, h^2, b^1, etc., et des formes très complexes observées, par exemple, sur des échantillons de Pitkäranda (Finlande) par M. Nordenskjöld;

les macles, très fréquentes, forment des cristaux avec angles rentrants, connus sous le nom de *bec d'étain*.

La cassitérite a une dureté comprise entre 6 et 7, elle se réduit en une poudre blanche ou légèrement brune ; sa densité varie de 6,30 à 7,10.



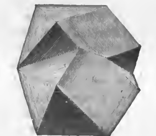


Fig. 1.

Sa dilatation a été étudiée par M. Fizeau sur un cristal de Saxe, noir, et ne présentant pas de macle apparente ; ce savant a trouvé :

Coefficient de dilatation linéaire suivant l'axe (mesuré sur une lame de $10^{mm},399$ d'épaisseur) entre zéro et 40 degrés : 0,00000392.

Normalement à l'axe (mesuré sur une lame de $11^{mm},302$ d'épaisseur) entre zéro et 40 degrés : 0,00000321.

Coefficient de dilatation cubique entre zéro et 40 degrés : 0,00001034.

La propagation de la chaleur dans une plaque taillée perpendiculairement à l'axe, s'effectue en fondant la cire suivant une ellipse dont les axes sont entre eux dans le rapport de 1 à 0,79, la conductibilité suivant l'axe vertical étant prise pour unité. (Les écarts de ce rapport sont compris entre 0,80 et 0,78.)

La cassitérite a pu être reproduite artificiellement. On en a trouvé des cristaux parmi les produits rencontrés dans les cavités d'une sole de four à réverbère d'une usine à cuivre près de Swansea, usine dans laquelle on traitait des minerais de cuivre stannifères.

Reproduction de la cassitérite. — M. H. Sainte-Claire Deville a obtenu des

cristaux de cassitérite en faisant agir un courant lent d'acide chlorhydrique sur du bioxyde d'étain amorphe. Ce sont, comme les cristaux de cassitérite naturels, des octaèdres à base carrée, déterminés par une zone caractéristique de 8 faces, présentant les angles de 135 degrés d'un prisme droit à base carrée. Les cristaux sont incolores ou très légèrement teintés de rose.

Pour avoir des cristaux de grandes dimensions, il convient de précipiter un peu le courant d'acide chlorhydrique. L'oxyde amorphe et bien calciné, provenant de l'action de l'acide nitrique sur l'étain, est placé dans une grande nacelle de platine introduite elle-même dans un tube de porcelaine chauffé au rouge vif (fusion du cuivre), et traversé par un courant d'acide chlorhydrique sec. Si ce gaz passe lentement, tout l'oxyde reste dans la nacelle en cristaux toujours assez petits, mais facilement discernables et quelquefois mesurables. Si l'acide arrive un peu plus vite, il se forme toujours une petite quantité de bichlorure d'étain en fumées épaisses, et il s'opère un transport d'une partie de l'oxyde sur les parois du tube, en un point où la température n'est pas tout à fait maximum; les cristaux qui se produisent ainsi, grâce à la réaction ultérieure de la vapeur d'eau, qui accompagne nécessairement le bichlorure d'étain, puisqu'elle résulte de sa formation même, sont plus volumineux, plus complets, et présentent, en outre de l'octaèdre surbaissé, les faces du prisme de 135 degrés.

En décomposant le bichlorure d'étain par la vapeur d'eau au rouge, on obtient de très beaux échantillons d'oxyde d'étain, identiques par leur forme et leur composition avec les précédents: toujours l'octaèdre à base carrée, et le prisme à 8 faces caractéristique de cette forme. On peut même, sur ces cristaux, mesurer facilement les angles de l'octaèdre a^1, de 87°,10', dont les faces sont très miroitantes. On observe aussi avec la plus grande précision l'angle rentrant qui constitue le bec d'étain des cristaux naturels, et qui se développe par suite d'une hémitropie parallèle aux faces b^1, placées sur les arêtes de la forme primitive.

Autres formes cristallines du bioxyde d'étain. — Quand on chauffe de l'acide stannique avec un mélange de chlorure de calcium et de chlorhydrate d'ammoniaque, de manière à éviter la présence de traces de chaux, on obtient des aiguilles fines, incolores, transparentes, souvent groupées entre elles sous des angles de 60 degrés. Un fragment de cassitérite chauffé dans les mêmes conditions, se hérisse après fusion du chlorure, d'aiguilles fines et très nettes implantées à sa surface, et qui, comme les précédentes, sont du bioxyde d'étain pur.

M. Daubrée, faisant agir de la vapeur d'eau au rouge sur du bichlorure d'étain, a obtenu aussi de l'oxyde d'étain cristallisé sous une autre forme, celle de prisme rhomboïdal droit; le bioxyde d'étain, d'après cette observation, serait isodimorphe de l'acide titanique; le rutile cristallise, en effet, comme la cassitérite en prismes droits à base carrée, et la brookite comme les cristaux de M. Daubrée en prismes rhomboïdaux droits.

D'après M. Wunder, en faisant cristalliser l'acide stannique dans un excès de borax, il prend la forme de la cassitérite, qui est aussi celle du rutile; en opérant dans le sel de phosphore en présence d'un peu de borax, il cristallise comme l'anatase en octaèdres quadratiques plus ou moins modifiés; s'il en est

ainsi, les cristaux de M. Daubrée, étant des prismes rhomboïdaux droits, comme la brookite, l'acide stannique, serait isotrimorphe avec l'acide titanique.

MM. Michel Lévy et Bourgeois ont obtenu le bioxyde d'étain cristallisé, sous une forme qui n'est pas celle de la cassitérite. Ces savants fondent au rouge blanc un mélange de 1 partie d'acide stannique précipité avec 4 de carbonate de soude, puis ils recuisent la masse au rouge vif pendant un quart d'heure environ. Il se produit à la surface du culot des lamelles hexagonales très brillantes ayant souvent plus de 1 millimètre de diamètre; on les isole en traitant le culot par de l'eau acidulée avec de l'acide nitrique, lavant à l'eau distillée et séchant le résidu avec précaution, car les lamelles sont très fragiles. Vues au microscope, les tables hexagonales sont toujours plus ou moins jaunâtres et possèdent les propriétés des cristaux à un axe négatif; elles sont très difficilement attaquées par les acides concentrés et bouillants. Le bioxyde d'étain serait, d'après cela, dimorphe comme la zircone, et présenterait comme elle une variété analogue à la tridymite.

Il est à noter que ces lamelles, dont la densité est 6,70, renferment toujours du platine; leur composition est la suivante :

Étain........................	57,94
Platine......................	22,48
Oxygène.....................	19,50
	100,00

Propriétés du bioxyde d'étain. — Le bioxyde d'étain est une matière très stable formée avec un dégagement notable de chaleur :

$$Sn + O^2 + HO = SnO^2 \textit{ hydraté} + 67{,}9 \text{ calories.}$$

Aussi la chaleur ne le décompose pas. Il est réduit par l'hydrogène, car on a :

$$SnO^2 \textit{ hydraté} + 2H = 2HO \textit{ liquide} + Sn + 1 \text{ calorie environ.}$$

D'après Mueller, la réduction de l'acide métastannique commence à 174 degrés, celle de l'acide stannique soluble dans les acides, à 210 degrés seulement. Fondu avec du cyanure de potassium, l'acide stannique abandonne facilement son étain, qui est ramené à l'état métallique.

La chaleur spécifique du bioxyde d'étain est comprise entre 0,089 et 0,093.

Il est insoluble dans l'eau, et se combine avec un certain nombre de bases ou d'acides pour donner des composés bien définis.

COMBINAISONS DE L'ACIDE STANNIQUE AVEC LES BASES

§ 45. — STANNATES ET MÉTASTANNATES

Les sels que le bioxyde d'étain donne en se combinant avec les bases, se divisent en deux groupes : les *métastannates* et les *stannates*.

Les *métastannates* ont pour formule générale $Sn^5O^{10}, MO, 4HO$ et ne perdent

leur eau qu'en se décomposant; ceux qui sont solubles ne cristallisent pas; l'alcool les précipite de leur solution aqueuse. Quand on les chauffe, ils se décomposent, de l'eau se dégage, ils deviennent insolubles, et en même temps l'acide se sépare de la base, car en traitant par l'eau le produit calciné, ce liquide enlève l'alcali, et il reste de l'acide métastannique insoluble qui n'en retient que des traces.

Les *stannates* sont représentés par la formule générale MO, SnO^2, on peut les obtenir à l'état anhydre. Les stannates solubles cristallisent facilement, ce qui, avec leur composition, suffit pour les distinguer immédiatement des métastannates.

§ 46. — STANNATES DE POTASSE

Métastannate de potasse. — On l'obtient en dissolvant à froid dans de la potasse pure, l'acide métastannique provenant de l'action de l'étain sur l'acide nitrique. En ajoutant un excès de potasse solide à la liqueur, le métastannate y devient insoluble et se précipite; on le dessèche sur de la porcelaine dégourdie.

On peut aussi ajouter de l'acide azotique étendu à une solution de stannate de potasse, de manière à saturer les trois quarts de la potasse qu'il contient. En versant de l'alcool dans la liqueur, on en précipite le métastannate gélatineux qui se rassemble par la dessiccation en une masse gommeuse et transparente.

Le métastannate de potasse est excessivement soluble dans l'eau et incristallisable; une solution concentrée de ce sel, traitée par l'alcool, a donné à M. Fremy un précipité gommeux déliquescent, qui, lavé à l'alcool et séché dans le vide, présenta la composition $Sn^5O^{10} KO, 4HO$. La chaleur le décompose, et la masse calcinée reprise par l'eau, abandonne de la potasse en laissant de l'acide métastannique insoluble.

Stannate de potasse. — On l'obtient en dissolvant l'acide stannique dans un excès de potasse, et faisant cristalliser la liqueur après concentration.

M. Marignac le prépare en grandes quantités de la manière suivante: On met en fusion aqueuse dans un creuset d'argent 80 grammes de potasse caustique, et l'on y ajoute par petites portions 30 grammes d'acide métastannique provenant de la réaction de l'acide azotique sur l'étain; il se dissout facilement dans la potasse fondue en formant d'abord une masse liquide, mais bientôt, quand on élève la température, il se produit une sorte d'ébullition sans aucun boursouflement si l'on prend soin de modérer la chaleur, et au bout de quelques instants, tout se prend en une substance dure et blanche qui, après refroidissement, se dissout tout entière dans l'eau. Si au contraire on poussait la calcination plus loin, la matière ne se dissoudrait plus qu'en faible proportion, par suite d'une modification du stannate. Soumise à des concentrations et à des refroidissements successifs, la liqueur donne sans difficulté tout le stannate qu'elle renferme, et comme il est très peu soluble dans les solutions concentrées de potasse, les eaux mères n'en retiennent qu'une très minime quantité.

M. Ditte obtient facilement le stannate de potasse par l'action d'une solution

alcaline concentrée et bouillante, sur du protoxyde d'étain qui se dédouble en stannate alcalin et étain métallique (§ 26). On sépare ce dernier, et l'on évapore la liqueur jusqu'à ce qu'on voie apparaître un voile à sa surface. Tout le stannate se dépose par refroidissement, on l'essuie avec du papier, de manière à enlever la majeure partie de l'eau mère qui le mouille, puis on le dissout à chaud dans la plus petite quantité d'eau possible. Cette liqueur, évaporée dans le vide, donne de très beaux cristaux de stannate complètement pur, l'eau mère retenant la petite quantité de potasse que les premiers cristaux contenaient encore.

Le stannate de potasse se présente en beaux cristaux transparents dont la formule est $KOSnO^2,3HO$ et dont la forme est celle d'un rhomboèdre basé, tronqué sur ses arêtes par un rhomboèdre inverse. Le développement des deux faces du solide primitif leur donne quelquefois l'aspect de prismes obliques; souvent aussi ils sont maclés parallèlement à l'une des faces du rhomboèdre, ce qui donne lieu à un angle, rentrant d'un côté, saillant de l'autre. Il existe un clivage net suivant la base du rhomboèdre; en outre les cristaux qui ont toujours leurs faces un peu courbes, ou donnant plusieurs images, présentent un axe de double réfraction, positif.

Le stannate de potasse est fort soluble dans l'eau qui, à 18 degrés, en dissout à peu près son poids en donnant une liqueur très caustique et très alcaline; l'alcool le précipite de cette dissolution en paillettes cristallines. Soumis à l'action de la chaleur, les cristaux perdent d'abord 2 équivalents d'eau en deve nant blancs et opaques; chauffés davantage, ils deviennent anhydres sans fondre et sans perdre leur forme, mais ils se colorent en jaune d'or. Cette matière jaune absorbe avec une grande avidité l'humidité atmosphérique et redevient blanche; mêlée avec une petite quantité d'eau, elle s'y combine de suite en se délitant et en dégageant une grande quantité de chaleur. L'eau ne décompose le stannate ni à froid ni à l'ébullition, cependant elle paraît le transformer à la longue en métastannate gélatineux.

La solution aqueuse de stannate de potasse, dont l'alcool précipite le sel, est également précipitée par presque tous les sels solubles de potasse, de soude, d'ammoniaque, etc., ils déterminent dans la liqueur un dépôt gélatineux, insoluble dans la dissolution saline, mais très soluble dans l'eau pure.

§ 47. — STANNATES DE SOUDE

Métastannate de soude ($Sn^5O^{10},NaO,4HO$). — Il correspond au métastannate de potasse et se prépare comme lui, en dissolvant de l'acide métastannique dans de la soude pure en excès, puis ajoutant un excès d'alcali qui le précipite. Il suffit de chauffer légèrement pour le décomposer et séparer l'acide de la base; l'eau bouillante le détruit en séparant l'acide métastannique, et donnant une dissolution d'alcali.

Stannate de soude ($NaO,SnO^2,3HO$). — On le prépare comme le sel de potasse en dissolvant un hydrate stannique quelconque dans un excès de soude

en fusion, ou en décomposant par la soude caustique du protoxyde d'étain qui se dédouble en stannate et métal. En faisant bouillir la dissolution concentrée, le stannate de soude, bien moins soluble à chaud qu'à froid, se précipite ; on essuie le précipité, on le redissout dans l'eau et, par une cristallisation lente, on obtient de très beaux cristaux de stannate.

Les cristaux présentent en général des faces courbes ou donnant plusieurs images. Ce sel est isomorphe avec celui de potasse ; la forme dominante est celle d'un rhomboèdre basé dont les angles latéraux sont fréquemment tronqués par les faces d'un rhomboèdre aigu ; on rencontre également des facettes qui appartiennent à un scalénoèdre.

Le stannate de soude se dissout dans l'eau qui, à 20 degrés en retient la moitié de son poids ; il est moins soluble à chaud qu'à froid ; d'après Ordway, 100 parties d'eau à zéro en dissolvent 67,4 parties, et seulement 61,3 à 20 degrés ; il est insoluble dans l'alcool qui le précipite de ses solutions aqueuses. Sous l'influence de la chaleur, il se comporte comme le stannate de potasse.

La formation du stannate de soude est exothermique, car on a, vers 15 degrés :

$$SnO^2 \textit{ gélatineux} + NaO \textit{ étendue} = SnO^2,NaO \textit{ dissous} + 4,8 \text{ calories.}$$

D'après M. Scheurer-Kestner, une solution étendue de stannate de soude parfaitement pure et ne renfermant aucun excès d'alcali, dépose, quand on la refroidit, des cristaux qui contiennent $SnO^2,NaO,10HO$. Ce sont des prismes de plusieurs centimètres de longueur, efflorescents, et dont la solution aqueuse chauffée vers 80 degrés se trouble en donnant un dépôt de métastannate de soude.

Le stannate de soude est employé dans l'industrie, surtout en Angleterre et en Allemagne, pour l'impression des toiles peintes, et aussi comme mordant pour la teinture des tissus de fil et de coton, en rose et rouge de Brésil, lilas et violet de Campêche, etc. Le sel industriel se prépare en projetant dans un mélange de soude et de nitrate de soude en fusion, de l'étain métallique qui, oxydé par l'oxygène de l'acide azotique, se transforme en stannate. On utilise aussi à cet effet les rognures de fer-blanc que l'on fait bouillir avec de la soude. La liqueur amenée à une densité de 1,3 fournit des lamelles de stannate de soude.

Essai des stannates de soude industriels. — Ces matières étant toujours impures, on procède sur elles à un essai industriel et rapide, qui s'effectue de la manière suivante :

Le stannate, calciné et pulvérisé, est mélangé avec environ 5 fois son poids de chlorhydrate d'ammoniaque et introduit dans un creuset de porcelaine, puis chauffé. Le résidu calciné est pulvérisé, mélangé de nouveau avec du sel ammoniac et chauffé une seconde fois, et l'on recommence cette opération jusqu'à ce que le contenu du creuset ne perde plus de poids ; tout l'étain est entraîné à l'état de chlorure volatil, et la soude est retenue à l'état de chlorure. La seule précaution à prendre est de ne pas pousser la température jusqu'à fondre la matière, qu'il serait difficile alors de retirer du creuset pour la mélanger au sel ammoniac.

On peut aussi traiter un poids connu de stannate par de l'eau chaude, puis ajouter de l'acide sulfurique étendu qui précipite l'acide métastannique. Au bout de vingt-quatre heures de repos, cet acide s'est déposé, on le recueille sur un filtre et on le pèse après lavage et dessiccation.

§ 48. — STANNATE D'AMMONIAQUE

L'acide stannique provenant de la décomposition du bichlorure d'étain par un alcali, se dissout en grande quantité dans l'ammoniaque étendue et froide, et donne une dissolution transparente dans laquelle l'alcool forme un précipité gélatineux. Cette dissolution, abandonnée dans un vase ouvert, perd peu à peu son ammoniaque, et se transforme en une gelée qui devient plus consistante, à mesure que l'ammoniaque se dégage; finalement l'hydrate stannique se dessèche en fragments vitreux, transparents ou légèrement opalins, durs et friables, qui contiennent : SnO^2,HO.

§ 49. — STANNATE DE TÉTRÉTHYLAMMONIUM

Quand on ajoute un excès d'hydrate de bioxyde d'étain, récemment précipité, à une solution d'oxyde de tétréthylammonium, il y a élévation de température et la liqueur filtrée, évaporée au-dessus d'acide sulfurique, laisse un résidu qui, repris par l'eau, donne une solution trouble, difficile à obtenir claire par voie de filtration, mais qui le devient après un repos prolongé pendant plusieurs semaines; elle dépose par évaporation un sel qui cristallise en octaèdres à base carrée, très réfringents ; il est décomposé lentement par les acides en donnant des sels acides, entre autres ceux qui ont pour composition :

$$Az(C^4H^5)^4O,6\,SnO^2 + HO$$
$$Az(C^4H^5)^4O,7\,SnO^2 + HO$$

§ 50. — STANNATE DE CHAUX

On peut l'obtenir par voie sèche, en chauffant pendant plusieurs heures au rouge blanc, dans un creuset de platine, un mélange de chlorure de calcium avec un peu de chaux et de bioxyde d'étain. La matière fondue traitée par l'eau, puis par l'acide chlorhydrique faible, laisse de petits cristaux, courts, jaunâtres, transparents, ayant la forme de lamelles carrées, de cubes ou d'octaèdres plus ou moins modifiés. Ils sont inattaquables par les acides, et leur composition répond à la formule SnO^2,CaO.

Quand on verse du stannate de potasse dans une solution concentrée et en excès de chlorure de calcium, il se dépose un précipité gélatineux, qui, si l'on porte la liqueur à l'ébullition, se rassemble bientôt, diminue beaucoup de volume et se transforme en petits cristaux très nets, incolores, transparents,

d'apparence cubique. Leur formule est $SnO^2,CaO,5HO$. L'eau ne les dissout pas, mais ils disparaissent facilement dans l'acide azotique, comme tous les stannates hydratés d'ailleurs, et donnent avec lui une liqueur incolore qui se coagule sous l'influence de la chaleur. Ils perdent leur eau quand on les calcine et laissent une matière inattaquable à froid par l'acide nitrique; à chaud celui-ci dissout la base et laisse un résidu de bioxyde d'étain.

§ 51. — STANNATE DE STRONTIANE

Une solution de stannate de potasse versée dans un excès de chlorure de strontium, y détermine la formation d'un précipité gélatineux, qui, à la température ordinaire, se transforme peu à peu en cristaux. Ce sont des rhomboèdres aigus, transparents et brillants, souvent groupés entre eux de manière à constituer des sortes de chapelets; ils renferment $2SnO^2,3SrO,10HO$.

Ce stannate s'obtient encore quand à une solution froide et saturée de strontiane on ajoute du stannate de potasse. Le dépôt gélatineux, qui se produit d'abord, cristallise au bout de peu de jours; cette transformation s'opère bien plus vite si l'on fait bouillir la liqueur pendant quelque temps.

§ 52. — STANNATE DE BARYTE

M. Ditte l'a préparé comme les précédents en versant une solution de stannate de potasse dans du chlorure de baryum. Le précipité volumineux qui se forme se rassemble au bout de peu de temps; il est alors constitué par des paillettes blanches, nacrées et brillantes. Le stannate de baryte dont la formule est $SnO^2,2BaO,11HO$, peut s'obtenir aussi avec une solution saturée de baryte à froid, à laquelle on ajoute du stannate de potasse en petite quantité.

§ 53. — STANNATE DE NICKEL

Lorsqu'à une dissolution d'un sel soluble de nickel dans un grand excès d'ammoniaque, on ajoute peu à peu du stannate de potasse, on voit se former un précipité qui se redissout d'abord dans la liqueur, puis qui devient permanent. La solution ammoniacale, d'abord saturée, dépose de petits cristaux au bout de quelques heures, et peu à peu le précipité primitif cristallise entièrement. On peut obtenir par ce procédé, non seulement le stannate de nickel, mais tous ceux dont la base est soluble dans l'ammoniaque.

Le stannate de nickel $SnO^2NiO,5HO$ est en petits cristaux vert clair, transparents et d'apparence cubique. Soumis à l'action de la chaleur, il devient jaune brun en perdant son eau, et avec elle sa solubilité à froid dans l'acide azotique.

§ 54. — STANNATE DE COBALT

Il se produit absolument comme celui de nickel, en petits cristaux roses et transparents, qui contiennent $SnO^2,CoO,6HO$. La chaleur lui enlève son eau et le transforme en une matière brun foncé, de laquelle l'acide nitrique n'enlève le cobalt qu'à la température de son ébullition.

Cœruleum. — Le *Cœruleum* est une combinaison complexe qui renferme surtout du bioxyde d'étain et de l'oxyde de cobalt ; il contient en moyenne :

Bioxyde d'étain...............	49,66
Oxyde de cobalt..............	18,66
Sulfate de chaux et silice......	31,68
	100,00

Cette matière est entièrement soluble à chaud dans l'acide chlorhydrique ; l'acide azotique l'attaque en laissant un résidu blanc de bioxyde d'étain presque pur. L'acide sulfurique concentré, l'acide acétique, la potasse caustique sont sans action sur elle, même à l'ébullition. Comme la chaleur et la lumière solaire ne lui font subir aucune altération, on l'emploie dans la peinture.

Le cœruleum donne un bleu clair, un peu verdâtre, remarquable en ce qu'il possède la propriété de ne pas paraître violet à la lumière artificielle.

§ 55. — STANNATE DE ZINC

On l'obtient, comme ceux de nickel et de cobalt, en ajoutant à une solution très fortement ammoniacale de sulfate de zinc du stannate de potasse, jusqu'à ce que le précipité blanc qui se forme cesse de se dissoudre dans la liqueur. Les cristaux de stannate $2SnO^2,3ZnO,10HO$, sont incolores, transparents, d'apparence cubique, insolubles dans l'eau. Par la chaleur ils se déshydratent et donnent une masse qui, jaune à chaud, redevient blanche en refroidissant. Comme tous les stannates hydratés, celui de zinc se dissout dans les acides étendus, mais il y devient insoluble après qu'on l'a déshydraté par la calcination.

§ 56. — STANNATE DE FER

Précipité blanc cristallin qui se forme lorsqu'on ajoute du stannate de potasse à une solution de sulfate double de protoxyde de fer et d'ammoniaque dans un grand excès d'ammoniaque. Mais il faut éviter la présence de la plus petite quantité d'air, qui colore immédiatement le stannate et le transforme en un mélange de bioxyde d'étain et de sesquioxyde de fer hydratés.

§ 57. — STANNATE DE CUIVRE

On le produit en ajoutant du stannate de potasse à une solution fortement ammoniacale d'un sel de cuivre. Le dépôt qui se forme est bien plus soluble dans la liqueur que celui qui prend naissance dans des circonstances analogues avec les sels de nickel, de cobalt ou de zinc. La solution filtrée, lentement évaporée au-dessus d'acide sulfurique, abandonne peu à peu son ammoniaque, et dépose le stannate $SnO^2CuO,4HO$ sous la forme de petits cristaux bleu clair transparents et insolubles dans l'eau pure. Soumis à l'action de la chaleur, ils perdent de l'eau et laissent un résidu presque noir de stannate anhydre.

Stannate de cuivre ammoniacal. — Le stannate de cuivre, abandonné dans la liqueur mère très chargée d'ammoniaque, s'y transforme peu à peu. Au milieu du dépôt bleu clair apparaissent au bout de quelques jours des cristaux bleu foncé qui se déposent également en divers points des parois du vase dans lequel la réaction s'accomplit. On obtient de cette façon de beaux cristaux bleu foncé, transparents, peu solubles dans l'eau froide; les acides les dissolvent sans difficulté; la chaleur les détruit en laissant le stannate de cuivre anhydre et noir. Leur composition répond à la formule $SnO^2, CuO, AzH^4O, 2HO$.

§ 58. — STANNATES D'ARGENT.

Stannate d'argent cristallisé (SnO^2,AgO). — Le stannate de potasse forme dans le nitrate d'argent un précipité blanc, qui, bien lavé, se dissout dans l'ammoniaque en donnant une liqueur incolore. Celle-ci, abandonnée sous une cloche en présence d'acide sulfurique, perd de l'ammoniaque, dépose d'abord de petits cristaux et finit par se prendre en masse gélatineuse de stannate d'argent quand l'ammoniaque a en majeure partie disparu. Les cristaux ainsi obtenus sont anhydres, très difficilement attaqués par l'acide azotique même chaud, ils fondent au rouge en un liquide brun foncé. Le bisulfate de potasse fondu les dissout lentement.

Il faut avoir soin de se servir de stannate de potasse pur, ne renfermant pas un excès d'alcali, car celui-ci donnerait dans le nitrate d'argent un précipité d'oxyde d'argent qui, avec l'ammoniaque, pourrait former des composés fulminants.

Métastannate d'argent ($Sn^5O^{10}AgO,nHO$). — Quand on verse du nitrate d'argent dans une solution de nitrate de protoxyde d'étain employée en excès, il se forme un abondant précipité blanc, qui, lavé et comprimé entre des feuilles de papier à l'abri de la lumière, puis séché dans le vide, se présente sous la forme d'une substance grise, pulvérulente, qui se dissout facilement dans l'acide azotique étendu, en donnant une liqueur jaune clair. Elle est insoluble à froid comme à chaud dans l'ammoniaque, mais une faible quantité de ce réactif, ou de potasse, la colore en rouge foncé ; sa composition répond à la formule $Sn^5O^{10}AgO,7HO$.

Dans cette réaction, le protoxyde d'étain s'est oxydé aux dépens de l'acide nitrique, il a formé de l'acide stannique qui s'est uni avec l'oxyde d'argent mis en liberté.

Le précipité blanc, abandonné dans la liqueur au milieu de laquelle il a pris naissance, se colore en rouge au bout de quelque temps. Mis en suspension dans une grande quantité d'eau, il se transforme en une poudre rouge foncé qui, après lavage et dessiccation dans le vide, possède toutes les propriétés du sel précédent dont il ne diffère que par une certaine proportion d'eau; il contient, en effet, $Sn^5O^{10}AgO,3HO$.

Si, au lieu de sécher dans le vide le précipité blanc primitif, on le porte pendant quelque temps à 80 degrés, on le voit presque immédiatement devenir noir bleu; il contient alors une proportion d'eau plus faible encore, pour les mêmes quantités relatives d'acide stannique et d'oxyde d'argent.

Soumis à l'action de la chaleur, le métastannate d'argent détone avec dégagement de chaleur et de lumière, l'explosion se propage dans toute la matière employée, comme dans une traînée de poudre. Après déflagration, le métastannate est anhydre et présente l'aspect d'une poudre gris jaunâtre foncé; il est devenu insoluble dans les acides étendus. L'acide azotique concentré l'attaque à chaud, lui enlève l'argent à l'état de nitrate, et laisse le bioxyde d'étain insoluble comme résidu.

Stannate d'argent ($SnO^2AgO,2HO$). — Lorsqu'au lieu d'opérer en présence d'un excès de nitrate de protoxyde d'étain, on verse celui-ci dans une grande quantité de nitrate d'argent, la première goutte de sel d'étain produit un trouble blanc rosé qui devient rapidement rouge, et en continuant à ajouter du nitrate d'étain peu à peu, on obtient un dépôt rouge foncé, presque noir. La liqueur filtrée pendant qu'elle contient encore un grand excès de nitrate d'argent, passe incolore, mais presque immédiatement elle se trouble en donnant un nouveau dépôt rouge : ce phénomène peut être reproduit plusieurs fois de suite, ce qui montre que la réaction n'est pas instantanée comme lorsque le sel d'étain est en excès. Quand toute action est terminée, il reste une liqueur encore riche en nitrate d'argent et un précipité qui, lavé et séché dans le vide, correspond à la formule $SnO^2AgO,2HO$.

Ce stannate d'argent est pulvérulent, brun très foncé, insoluble dans l'ammoniaque, facilement dissous par l'acide azotique dilué qu'il colore en jaune clair. Soumis à l'action de la chaleur, il perd de l'eau et devient anhydre, mais sans déflagration ni dégagement de lumière; c'est alors une poudre grise que l'acide nitrique attaque à froid, et plus facilement à chaud, en laissant un résidu insoluble de bioxyde d'étain.

Stannate de sous-oxyde d'argent. — Lorsque à une solution très étendue de nitrate de protoxyde d'étain on ajoute du nitrate d'argent goutte à goutte jusqu'à ce qu'il y en ait un excès, on obtient un précipité rouge pourpre d'un aspect caractéristique; il se dépose plus ou moins vite, selon que la solution d'étain est plus ou moins étendue. Ce précipité se sépare facilement de la liqueur incolore qui le surnage, mais il bouche les filtres, ce qui le rend plus difficile à

laver que les précédents. Complètement purifié par des lavages à l'eau froide, c'est une masse rouge foncé, immédiatement soluble à froid dans l'acide azotique étendu qu'elle colore en jaune clair, mais se dissolvant aussi intégralement et à froid dans l'ammoniaque en donnant une liqueur pourpre d'une très grande intensité de coloration. Cette dissolution ammoniacale, si elle renferme peu du sel d'argent, se décolore au bout de quelques heures d'abandon au contact de l'air; si elle est très chargée de substance dissoute, elle s'évapore avant de se décolorer et laisse un résidu pourpre, gélatineux, qui, desséché complètement à la température ordinaire, conserve toutes les propriétés de la matière primitive, y compris sa solubilité dans l'ammoniaque étendue.

Le précipité rouge, bien lavé et séché lentement à la température ordinaire, se rassemble en fragments friables, à cassure vitreuse, faciles à réduire en une poudre brun foncé, blanchâtres à l'extérieur et présentant un aspect demi-métallique, comme s'ils étaient recouverts d'une très mince couche d'argent réduit; cette matière sèche est encore soluble à froid dans l'ammoniaque comme le précipité primitif. Des analyses bien concordantes conduisent à la regarder comme formée d'une combinaison de stannate de protoxyde d'argent avec du métastannate de sous-oxyde, et à lui attribuer la formule :

$$Sn^5O^{10}Ag^2O,2(SnO^2AgO)+n\,HO.$$

La quantité d'eau retenue varie entre 9 et 18 équivalents, selon les conditions dans lesquelles la dessiccation a été effectuée.

Dans l'action du nitrate d'étain sur l'azotate d'argent en solution très étendue, non seulement le protoxyde d'étain s'est oxydé aux dépens de l'acide azotique, mais l'oxyde d'argent, corps peu stable, a été lui-même partiellement réduit et transformé en sous-oxyde. La couleur rouge de la dissolution ammoniacale est le caractère le plus net des sels de sous-oxyde d'argent, qui se dissolvent dans ce réactif en donnant une solution rouge orangé très intense. Au contact de l'air, le sous-oxyde d'argent devient protoxyde, et la liqueur se décolore.

Le sel double perd son eau quand on le chauffe et devient insoluble dans l'ammoniaque, ce qui lui arrive également à la température ordinaire après exposition dans le vide au-dessus d'acide sulfurique concentré; la matière sèche reste attaquable à froid par l'acide nitrique, avec formation de vapeurs rouges, de nitrate d'argent, et de bioxyde d'étain insoluble. Il se peut que la coloration des sels de protoxyde d'argent, étudiés plus haut, soit due à la présence d'une très faible quantité du sel de sous-oxyde d'argent qui aurait pris naissance dans le cours de la réaction.

§ 59. — STANNATES DE PALLADIUM

Métastannate de palladium ($Sn^5O^{10}PdO,HO$). — Il se dépose immédiatement sous la forme d'un précipité brun très foncé, quand on verse du nitrate de palladium dans un sel de protoxyde d'étain en excès. Le précipité bien lavé et séché dans le vide est une poudre brune, presque noire, soluble dans l'acide

azotique qu'il colore en jaune rougeâtre; avec l'acide chlorhydrique froid il forme une solution rouge brun très foncé, l'ammoniaque ne le dissout pas. Soumis à l'action de la chaleur, il détone comme le sel d'argent analogue, et perd de l'eau; en même temps il devient anhydre et partiellement insoluble dans les acides qui laissent un résidu de bioxyde d'étain. Sa composition répond à la formule $Sn^5O^{10}PdO,HO$.

Stannate de palladium (SnO^2PdO,HO). — Lorsqu'on recommence l'expérience précédente, mais avec le nitrate de palladium en excès, on obtient une liqueur foncée rouge brun, et un précipité noir difficile à purifier, parce qu'il se colle au filtre, et que l'eau décompose l'excès de nitrate de palladium qui l'imprègne. Séché dans le vide, il a pour formule SnO^2PdO,HO, et il se comporte, au contact des acides, comme le fait le métastannate. Par l'action de la chaleur, il devient anhydre, mais sans déflagration.

§ 60. — STANNATES DE PLATINE

Métastannate de platine ($Sn^5O^{10}PtO,HO$). — Le chlorure de platine ($PtCl^2$) versé dans une solution d'un sel de protoxyde d'étain maintenu en faible excès, donne immédiatement un précipité rouge de sang, facile à séparer de la liqueur incolore qui renferme l'excès de sel d'étain. La formule de ce composé desséché dans le vide, est $Sn^5O^{10}PtO,HO$; il se dissout à froid dans l'acide chlorhydrique étendu avec lequel il donne une belle dissolution rouge, et dans l'acide azotique qu'il colore en jaune; mais il est insoluble dans l'ammoniaque. Soumis à l'action de la chaleur, il perd son eau au rouge sombre, et en même temps il déflagre violemment avec incandescence; le métastannate est alors devenu une poudre noire, anhydre, et tout à fait insoluble dans l'acide chlorhydrique concentré.

Le sel d'étain, versé dans un excès de bichlorure de platine, donne une liqueur rouge très foncée, le précipité formé se dissolvant dans le chlorure de platine en excès; la solution, évaporée dans le vide, se réduit en une masse visqueuse très déliquescente, qui ne donne ni cristaux ni dépôt insoluble.

§ 61. — STANNATE DE PROTOXYDE D'ÉTAIN

Métastannate de protoxyde d'étain. — L'acide métastannique, mis en contact avec une dissolution de protochlorure d'étain, prend immédiatement une belle couleur jaune orangé, la liqueur devient très acide, et quand l'acide métastannique est en excès, elle ne retient que de l'acide chlorhydrique; lorsqu'au contraire c'est le sel de protoxyde d'étain qui domine, on obtient une substance jaune, dont la composition correspond à la formule Sn^5O^{10},SnO,HO.

Le métastannate de protoxyde d'étain est jaune, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré; au contact de l'air, il en absorbe peu à peu l'oxygène et se change en acide métastannique blanc. A la température

ordinaire, l'acide nitrique le transforme en acide métastannique avec dégagement de vapeurs rutilantes. La potasse le dissout en donnant une liqueur jaunâtre qui se décolore par l'ébullition, et qui se comporte comme un mélange de métastannate de potasse avec une solution alcaline de protoxyde d'étain; en effet, si on la concentre suffisamment, ce dernier disparaît en déposant de l'étain métallique. Le métastannate d'étain, chauffé à 140 degrés dans un courant d'azote ou d'acide carbonique, se déshydrate et devient d'un brun noir.

Il suffit d'une très petite quantité de protochlorure d'étain pour colorer en jaune une masse assez considérable d'acide métastannique; cette coloration constitue un des meilleurs caractères des sels de protoxyde d'étain.

Stannate de protoxyde d'étain (SnO^2,SnO). — Ce composé se produit, d'après M. Fuchs, quand on mêle de l'hydrate de sesquioxyde de fer avec du protochlorure d'étain :

$$Fe^2O^3 + 2SnCl = SnO,SnO^2 + 2FeCl.$$

On peut l'obtenir plus pur en mélangeant une dissolution de protochlorure d'étain saturée d'ammoniaque, avec une solution de perchlorure de fer à laquelle, pour la neutraliser, on a ajouté de la potasse, aussi longtemps que le précipité d'hydrate de sesquioxyde de fer qu'elle détermine se redissout dans la liqueur. Le mélange des deux liquides est introduit dans un flacon bien bouché, et maintenu quelques heures entre 50 et 60 degrés; on obtient de la sorte un précipité gélatineux difficile à laver, car il bouche les pores du papier à filtre; par la dessiccation à l'air libre, il se rassemble en grains jaunes et translucides, que l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique dissolvent facilement. Si on le calcine à l'abri du contact de l'air, il prend après refroidissement une couleur noire; sa composition correspond à la formule $SnO,SnO^2 = Sn^2O^3$.

§ 62. — STANNATE DE CHROME. — PINK-COLOR

Le ***pink-color*** n'est pas un stannate à proportions définies; c'est une substance rose employée, principalement en Angleterre, pour imprimer la faïence sous couverte, et produire après cuisson une teinte rouge de sang.

L'analyse d'échantillons de pink-color a donné à M. Malaguti les résultats ci-dessous :

Bioxyde d'étain	78,31	77,80
Chaux	14,91	15,21
Silice	3,96	2,87
Alumine	0,95	1,90
Eau	0,61	0,91
Oxyde de chrome	0,52	0,50
Chromate de potasse	0,26	»
Chromate de chaux	»	0,26
Potasse, fer et perte	0,48	0,55

Cette matière est donc essentiellement une combinaison de stannate de chaux

avec de la silice et du chrome. L'acide stannique n'est coloré à la température du rouge clair, ni par le sesquioxyde de chrome, ni par le chromate de potasse, mais il y a coloration dès que l'on ajoute de la chaux. Pour obtenir un bon produit, le rapport du carbonate de chaux au chromate de potasse cristallisé, qui servent à la préparation, doit être celui de 10 à 1, celui de la chaux à l'acide stannique de 1 à 5; la silice et l'alumine, sans être indispensables, rehaussent le ton de la masse en lui donnant une légère nuance violacée. Si l'on augmente graduellement les quantités de chaux et d'oxyde de chrome, ou de chromate, la nuance du pink-color se fonce de plus en plus jusqu'à devenir brun marron.

Pour préparer le pink-color on fait un mélange intime de 100 parties de bioxyde d'étain, 34 de carbonate de chaux, 3 à 4 de chromate de potasse cristallisé, 5 de silice et 1 d'alumine; le tout, introduit dans un creuset luté, est maintenu au rouge clair pendant plusieurs heures; on obtient ainsi une masse rouge sale, qui, lavée à l'acide chlorhydrique étendu, devient d'un beau rose, et constitue le produit commercial.

Laque minérale. — En chauffant à 150 degrés environ du pyromètre, un mélange de 100 parties de bioxyde d'étain avec 2 de sesquioxyde de chrome, on obtient une matière d'une très belle couleur lilas, connue sous le nom de laque minérale; vue au microscope, chaque parcelle a l'aspect d'un petit globule vitreux. Cette substance colorante, inaltérable à l'air sec ou humide, à la lumière, par l'acide sulfhydrique comme par les sulfures alcalins, est applicable à la coloration des papiers peints et de la faïence sous couverte, et peut être également utilisée avec avantage dans la peinture à l'huile.

§ 63. — POURPRE DE CASSIUS

Matière pourprée découverte à Zurich, vers 1668, en plongeant une lame d'étain dans une dissolution d'or, par Cassius. Celui-ci tint secret son mode de préparation, qui ne fut publié qu'en 1681 par le fils de l'inventeur.

Préparation. — La préparation du pourpre de Cassius se fait à l'aide de divers procédés, parmi lesquels nous citerons les suivants :

1° On prépare au moment de s'en servir, une eau régale, avec $16^{gr},8$ d'acide chlorhydrique ordinaire et 10,2 d'acide azotique à 36 degrés; dans 9 grammes de ce liquide on dissout 50 centigrammes d'or fin, puis on étend la dissolution de 14 litres d'eau pure, de sorte qu'elle ne présente qu'une faible teinte paille. D'autre part, à 18 grammes de la même eau régale, additionnée de 3 à 5 grammes d'eau suivant la température, on ajoute par petites portions 3 grammes d'étain pur laminé, en maintenant le vase où s'opère la réaction dans un lieu frais; quand tout est dissous, on décante la partie claire et on la verse goutte à goutte dans la dissolution d'or; le précipité pourpre qui apparaît par l'agitation est lavé à l'eau bouillante; mêlé avec des fondants convenables, il donne d'excellentes couleurs sur porcelaine [Brongniart, *Traité des arts céramiques*].

2° On obtient, d'après M. Figuier, un pourpre de composition constante, en décomposant le trichlorure d'or par l'étain. On dissout 20 grammes d'or dans

une eau régale formée de 80 grammes d'acide chlorhydrique pour 20 d'acide azotique, on évapore à sec pour chasser l'excès d'acide, et on dissout le résidu dans 750 grammes d'eau, puis on ajoute de la grenaille d'étain à cette solution. — Le liquide se trouble, devient brun, puis pourpre ; pour laver le précipité, on le fai bouillir avec une solution de sel marin qui l'empêche de passer à travers le filtre.

Propriétés. — Le pourpre de Cassius bien lavé est brun foncé, il devient plus clair par la dessiccation. Chauffé à 100 degrés, il retient de l'eau qu'il ne perd qu'à une température plus élevée; si on le traite alors par l'eau régale, il donne du chlorure d'or et un dépôt blanc de bioxyde d'étain; avant d'avoir été desséché, il se dissout dans l'acide chlorhydrique et donne du bichlorure d'étain avec un dépôt d'or métallique. — L'ammoniaque le dissout aussi, et forme une liqueur pourpre qui se décolore lentement en déposant de l'or et du bioxyde d'étain gélatineux ; cette solution alcaline chauffée à 60 ou 80 degrés, laisse déposer rapidement le pourpre de Cassius, qui est devenu dès lors insoluble dans l'ammoniaque.

L'acide azotique et l'acide sulfurique étendu avivent la couleur du pourpre, et lui enlèvent un peu d'or et d'étain.

Le pourpre de Cassius se dissout dans le verre en fusion, qu'il colore en rose ou en rouge rubis, c'est avec lui que les peintres sur porcelaine et sur verre produisent sur les poteries ou les vitraux de magnifiques couleurs pourpres, violettes et roses.

Constitution du pourpre de Cassius. — Le pourpre de Cassius a été l'objet de travaux nombreux, de la part de chimistes qui sont arrivés à représenter sa constitution de manières bien différentes. Berzélius et M. Dumas l'envisageaient comme un stannate double de protoxyde d'étain et de sous-oxyde d'or, $Au^2O,SnO^2 + SnO,SnO^2 + 4HO$. M. Debray le regarde comme une laque d'acide stannique colorée par de l'or très divisé ; ce savant appuie son opinion sur les faits suivants :

Si l'on verse une solution d'or dans un liquide tenant en suspension de l'hydrate de bioxyde d'étain, puis qu'on ajoute un réducteur tel que l'acide oxalique, en chauffant légèrement, l'or réduit se précipite en presque totalité sur l'oxyde d'étain qui prend la couleur et les caractères du pourpre de Cassius ; ainsi, le mercure n'enlève pas l'or au pourpre ainsi obtenu, pas plus qu'il ne l'enlève au pourpre préparé d'une manière différente. En remplaçant le bioxyde d'étain par de l'alumine hydratée, elle donne dans les mêmes circonstances une laque colorée par de l'or.

La solubilité du pourpre dans l'ammoniaque caustique, avec dépôt lent d'or et d'acide stannique, s'accorde avec cette manière de voir ; en effet, la solubilité du pourpre dans ce réactif tient uniquement à ce que l'oxyde d'étain qui le constitue est soluble ou non dans ce véhicule ; l'oxyde d'étain préparé à froid étant soluble dans l'ammoniaque, le pourpre préparé à froid s'y dissout, mais tout pourpre chauffé à 100 degrés y est insoluble, parce que le bioxyde d'étain obtenu à cette température ne s'y dissout en aucun cas.

COMBINAISONS DU BIOXYDE D'ÉTAIN AVEC LES ACIDES

§ 64. — ACIDE SULFURIQUE ET BIOXYDE D'ÉTAIN

Nous avons vu que l'acide sulfurique peut dissoudre des quantités considérables d'acide métastannique (§ 43) en donnant une liqueur soluble dans l'eau et l'alcool. Il se produit une combinaison insoluble de ces deux corps, lorsqu'on attaque de l'étain en limaille par de l'acide sulfurique concentré et bouillant, puis qu'on chasse l'excès d'acide par l'évaporation ; on obtient ainsi une matière blanche renfermant $SnO^2,2\,SO^3$.

§ 65. — ACIDE SÉLÉNIEUX ET BIOXYDE D'ÉTAIN

L'acide sélénieux se combine avec le bioxyde d'étain et forme avec lui une matière blanche pulvérulente insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide chlorhydrique, et que l'eau précipite de cette solution; cette matière soumise à l'action de la chaleur perd de l'eau, puis de l'acide sélénieux, et il reste du bioxyde d'étain pur.

Le sélénite de soude donne, dans une dissolution de bichlorure d'étain, un précipité volumineux, qui renferme $6\,SeO^2,5\,SnO^2,27\,HO$ (Nilson).

§ 66. — ACIDE AZOTIQUE ET BIOXYDE D'ÉTAIN

Nous avons vu que l'acide azotique dissout de grandes quantités d'acide métastannique (§ 43) en donnant une liqueur astringente que la chaleur décompose.

M. Dumas a constaté que, si après avoir attaqué de l'étain par l'acide nitrique concentré on fait digérer longuement l'oxyde produit avec un grand excès d'acide azotique pur, on observe, lorsqu'on chauffe pour le dessécher, qu'il distille d'abord pendant longtemps de l'acide azotique incolore, puis quand l'acide stannique passe à l'état de poudre humide, on obtient tout à coup des vapeurs nitreuses ; ce sont là des indices d'une combinaison de l'acide nitrique avec le bioxyde d'étain.

M. Ditte a fait voir que le nitrate de protoxyde d'étain se décompose spontanément en donnant une masse blanche très légère et très volumineuse (§ 30) qui n'est pas cristallisée ; elle est insoluble dans l'eau et ne lui cède pas d'acide azotique, mais elle se décompose sous l'influence de la chaleur en dégageant de l'eau et des vapeurs rouges : c'est une combinaison des deux acides, répondant à la formule $AzO^5,2\,SnO^2,6\,HO$.

§ 67. — ACIDE PHOSPHORIQUE ET BIOXYDE D'ÉTAIN

L'acide phosphorique forme avec le bioxyde d'étain, une combinaison insoluble dans l'acide azotique, et qui a été proposée par A. Reynoso pour doser l'acide phosphorique ; il faut employer 4 à 5 équivalents de bioxyde d'étain pour en retenir complètement un d'acide phosphorique.

Lorsqu'on fond, au four Perrot, un mélange de sel de phosphore et de bioxyde d'étain, la masse lavée donne des cristaux de deux sortes : les uns, pyramidés, présentent la formule SnO^2,PhO^5 ; les autres, cubiques, contiennent $2SnO^2,PhO^5$. Ces corps sont détruits quand on les fond avec du borax, et il reste un résidu de bioxyde d'étain (Knop).

Phosphostannates de soude. — D'après Wunder, il se forme deux espèces de cristaux quand on fond un mélange de sel de phosphore, de borax et de bioxyde d'étain. Les uns se produisent surtout quand on emploie une quantité relativement considérable d'oxyde d'étain, il faut alors chauffer longtemps et à haute température pour en opérer la dissolution complète, et on trouve dans la masse refroidie des pyramides à six faces qui contiennent PhO^5,SnO^2,NaO ; les autres, qui cristallisent en rhomboèdres voisins du cube, présentent la composition $3PhO^5,4SnO^2,NaO$.

§ 68. — ACIDE ARSÉNIQUE ET BIOXYDE D'ÉTAIN

Quand on verse un excès d'acide nitrique dans un mélange de dissolutions de stannate et d'arséniate de soude, où ce dernier sel domine, puis qu'on fait bouillir, on obtient un précipité qui renferme $AsO^5,2SnO^2,10HO$, et qui perd son eau à 120 degrés.

Arséniostannate de soude. — Cette matière, traitée par un alcali, donne naissance à deux sels : du stannate alcalin qui reste dissous dans l'eau mère, et un corps cristallisé en aiguilles soyeuses qui retient tout l'arsenic ; on a par exemple avec la soude :

$$2(AsO^5,2SnO^2) + 9NaO = 2AsO^5,SnO^2,6NaO + 3SnO^2,NaO.$$

Ce même composé peut être obtenu en faisant bouillir 2 équivalents d'arséniate tribasique de soude, avec 1 d'acide stannique hydraté.

§ 69. — ACIDE OXALIQUE ET BIOXYDE D'ÉTAIN

Une dissolution chaude d'acide oxalique dissout l'acide stannique gélatineux ; la liqueur saturée cristallise à froid, et dépose des lames brillantes qui renferment d'autant plus d'acide oxalique que l'on répète davantage les

cristallisations. Cette solution donne avec les acides, les alcalis et un certain nombre de sels, un composé blanc qui contient les deux acides et de l'eau.

§ 70. — ACIDE TARTRIQUE ET BIOXYDE D'ÉTAIN

En faisant bouillir de l'oxyde d'étain avec de la crème de tartre, Thenard a obtenu un sel double difficilement cristallisable; les alcalis ou leurs carbonates ne donnent aucun précipité dans sa dissolution.

§ 71. — ACIDE ACÉTIQUE ET BIOXYDE D'ÉTAIN

Quand on chauffe vers 150 degrés, en tube scellé, un mélange de 2 parties d'acide acétique anhydre avec 1 d'acide métastannique séché à 100 degrés, on obtient un liquide sirupeux, qui cristallise par refroidissement en longues aiguilles; celles-ci correspondent à la formule $4(C^4H^3O^3)SnO^2$. L'éther anhydre les décompose en leur enlevant la moitié de leur acide acétique, et ils deviennent alors $2(C^4H^3O^3)SnO^2$. Ces derniers cristaux exposés à l'air se détruisent et se transforment en une masse amorphe, vitreuse, qui répond à la composition $SnO^2,C^4H^4O^4$.

OXYDES INTERMÉDIAIRES DE L'ÉTAIN

§ 72. — OXYDES SALINS

Nous désignons sous ce nom les oxydes d'étain autres que le protoxyde SnO et le bioxyde SnO^2; on peut alors envisager comme tels des corps que nous avons déjà examinés, savoir :

1° Le métastannate de protoxyde d'étain, $Sn^5O^{10},SnO = Sn^6O^{11}$ (§ 61);

2° Le stannate de protoxyde d'étain, $SnO^2,SnO = Sn^2O^3$ (§ 61);

3° L'oxyde que l'on obtient en décomposant le protoxyde d'étain sous l'action de la chaleur rouge, $SnO^2,2SnO = Sn^3O^4$ (§ 27).

COMBINAISONS SULFURÉES DE L'ÉTAIN

PROTOSULFURE D'ÉTAIN

§ 73. — PROTOSULFURE D'ÉTAIN ANHYDRE

Préparation — Quand on chauffe un mélange à équivalents égaux de fleur de soufre et de limaille d'étain, le soufre fond, attaque l'étain à la surface, puis

vient se dégager en grande partie et brûler à l'orifice du creuset dans lequel on opère. Si l'on n'a pas dépassé la température du rouge sombre, il reste une masse grise, terne et poreuse. La combinaison des deux corps s'est effectuée sans dégagement notable de chaleur, l'étain s'est revêtu d'une couche de protosulfure qui, ne fondant pas dans ces conditions de température, protège le reste du métal et empêche son contact avec la vapeur de soufre, et cette dernière se dégage en grande quantité. Le résidu grisâtre de l'opération précédente étant pulvérisé, mêlé avec un excès de soufre et chauffé de nouveau, laisse encore dégager de la vapeur de soufre, mais si l'on porte la température jusqu'au rouge, on obtient, après refroidissement, un culot de matière fondue friable, présentant l'aspect métallique et dont la cassure montre de larges lames cristallisées très brillantes.

Le protosulfure d'étain ainsi obtenu n'est pas pur; il peut retenir, en très petite quantité à la vérité, un excès de soufre ou d'étain qu'on lui enlève en le distillant. A cet effet, on introduit dans un tube de porcelaine une nacelle pleine de fragments de protosulfure, on fait passer dans le tube un courant d'hydrogène pur et sec et on chauffe graduellement; la masse fond à une température un peu supérieure au rouge sombre, puis au rouge vif elle commence à donner des vapeurs d'un beau vert. Dans un courant très lent d'hydrogène, on voit bientôt se former en avant et en arrière de la nacelle des cristaux qui se déposent en un anneau sur les parois du tube. Ce sont d'abord de longues aiguilles, sur lesquelles viennent se fixer, par un de leurs angles, de larges lames très minces et très brillantes, ayant la forme d'un losange très voisin du carré; puis les bords de ces lames se hérissent de dentelures, d'autres lames se déposent sur elles, les intervalles se remplissent et l'on obtient, avec des aiguilles et des losanges très nets, de grandes lames minces présentant une nervure médiane, de laquelle partent d'autres nervures parallèles entre elles, comme les barbes d'une plume. La température à laquelle les cristaux se déposent diffère peu de celle à laquelle ils fondent; aussi bientôt, les anneaux se liquéfient dans leurs portions les plus voisines de la nacelle, et le sulfure fondu se rassemble dans le tube.

Propriétés. — Le protosulfure d'étain distillé est une belle matière brillante, douée d'un éclat métallique bleuâtre comparable à celui de la galène; il est mou, friable, présentant une cassure lamelleuse et brillante; il se réduit facilement en une poussière qui tache les doigts comme la plombagine ou le sulfure de molybdène; il cristallise par voie de sublimation, comme il a été dit plus haut, mais on peut l'obtenir aussi sous la forme de cristaux par voie de dissolution.

Si en effet on chauffe un fragment de protosulfure fondu avec du protochlorure d'étain anhydre, celui-ci fond bientôt; avec du protochlorure d'étain hydraté, l'eau se dégage d'abord, puis la fusion s'effectue; le chlorure fondu dissout une certaine quantité de sulfure, 100 grammes de ce sel en retiennent 16 de sulfure à une température à laquelle le chlorure commence à se volatiliser. Cette solution constitue un liquide limpide, mobile, rouge, qui, par refroidissement, dépose d'abord des paillettes brillantes de sulfure, puis se soli-

difie totalement en une masse brun foncé, d'aspect métallique, friable, à cassure grenue; l'eau la désagrège en dissolvant le chlorure, et le sulfure reste sous la forme de lamelles cristallines, très brillantes, gris d'acier, que l'on sépare par lévigation.

M. Schneider l'a obtenu sous cette forme en introduisant par petites portions du sulfure amorphe et bien sec dans du protochlorure d'étain fondu; il s'y dissout et donne un liquide brun qui, par refroidissement, dépose des lamelles cristallines qu'on isole en lavant la masse avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique.

Le protosulfure d'étain fond au rouge et, en se solidifiant, augmente très notablement de volume; en effet, il brise invariablement tous les vases dans lesquels la solidification s'effectue. Après refroidissement les creusets de terre sont largement fendus malgré leur épaisseur, ceux de porcelaine sont brisés en mille pièces séparées les unes des autres, et retenues seulement côte à côte par la faible adhérence qu'elles contractent avec le culot de sulfure métallique.

Le protosulfure d'étain émet déjà des vapeurs à sa température de fusion, et au rouge elles sont très abondantes. Ces vapeurs présentent une belle couleur verte qui rappelle la teinte de la raie principale du spectre du thallium.

La densité du protosulfure d'étain distillé est 5,273 à zéro, celle des paillettes formées dans le protochlorure d'étain a été trouvée par M. Schneider égale à 4,973.

La chaleur spécifique rapportée au gramme est 0,0837.

Le sulfure d'étain est insoluble dans l'eau; quand on le chauffe dans un courant de vapeur, il la décompose facilement avec un vif dégagement d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré; au bout de quelque temps, il est transformé en bioxyde d'étain pur.

Action de la chaleur. — Lorsqu'on opère la distillation du sulfure d'étain dans un courant d'hydrogène pur, on constate que ce dernier gaz entraîne avec lui une certaine quantité d'hydrogène sulfuré, et que, lorsque la distillation du sulfure est complète, il reste dans la nacelle des globules d'étain pur. En examinant le phénomène de près, et mettant dans la nacelle du protosulfure d'étain parfaitement pur et préalablement distillé, on voit que le courant d'hydrogène pur et sec n'entraîne avec lui aucune trace d'hydrogène sulfuré tant qu'on ne dépasse pas le rouge sombre, et cela, même lorsqu'on a pris le soin de pulvériser le sulfure, de manière à rendre aussi grande que possible sa surface de contact avec le gaz. Quand on arrive au rouge cerise, le sulfure n'est pas encore fondu, mais la teinte verte que prend le tube montre que ses vapeurs ont déjà une tension notable, et en même temps apparaissent des traces d'hydrogène sulfuré: au rouge clair, les vapeurs sont plus abondantes et l'hydrogène entraîne avec lui de 18 à 22 millièmes de son volume d'acide sulfhydrique, selon la rapidité avec laquelle le courant passe; enfin, au rouge vif, les vapeurs vertes sont très abondantes, de longues aiguilles de sulfure se forment en anneau dans le tube et, l'hydrogène, passant avec une vitesse de 4 litres à l'heure, entraîne avec lui 37 millièmes de son volume d'hydrogène sulfuré; quand l'opération a été suffisamment prolongée, il ne reste que de l'étain pur dans la nacelle.

Or, comme on le verra plus loin, l'hydrogène ne décompose pas le protosulfure d'étain, et nous voyons qu'ici la proportion d'hydrogène sulfuré, qui demeure toujours petite, est d'autant plus grande cependant, que la température est plus haute, c'est-à-dire que ce gaz est moins stable ; la formation de cet acide sulfhydrique est due à la dissociation de la vapeur de sulfure d'étain.

La combinaison du soufre et de l'étain s'effectue, comme on l'a vu, sans élévation notable de température, et le sulfure formé, faiblement exothermique, résiste peu à l'action de la chaleur, si bien que ses vapeurs se dissocient. Le soufre mis en liberté est entraîné par l'hydrogène dans les régions du tube où sa combinaison avec l'hydrogène s'effectue directement, et l'hydrogène sulfuré qui ne se décompose pas en quantité sensible au-dessous de 400 degrés, est entraîné par l'excès d'hydrogène et se dégage hors du tube ; la dissociation étant d'autant plus grande que la température est plus haute, on comprend qu'il y ait davantage d'acide sulfhydrique formé au rouge blanc qu'au rouge sombre, puisqu'il y aura plus de soufre mis en liberté et capable de s'unir avec l'hydrogène dans des régions du tube où la température est favorable à cette combinaison. Quant à l'étain qui n'est pas volatil, il devra se déposer dans les points les plus chauds du tube, là où la vapeur s'est dissociée : c'est en effet ce qui a lieu. La nacelle de porcelaine placée dans la région la plus fortement chauffée est tapissée de gouttelettes très fines de ce métal, on en trouve aussi quelques-unes audessus d'elle sur la paroi du tube lui-même ; cependant une partie d'entre elles ont coulé en vertu de leur poids le long des parois du tube et de la nacelle, et sont venues se rassembler au fond de celle-ci en gouttes plus volumineuses. Enfin sur les bords de l'anneau de sulfure volatilisé, aux points voisins de la région la plus chaude du tube, le sulfure a fondu, et possédait une notable tension de vapeur ; aussi là encore, sur les bords extrêmes de l'anneau, on trouve quelques gouttes d'étain qui prouvent qu'en ces points la dissociation de la vapeur avait lieu encore, le métal est resté sur place, et le soufre, entraîné dans des régions plus froides, s'est dégagé à l'état d'hydrogène sulfuré.

Donc, en définitive, le sulfure d'étain se volatilise sans difficulté sous l'action de la chaleur, mais ses vapeurs éprouvent une décomposition partielle d'autant plus intense, que la température est plus haute ; l'étain qui est fixe reste dans la nacelle, et le soufre mis en liberté est éliminé à l'état d'hydrogène sulfuré, quand on opère dans un courant d'hydrogène.

Action de l'hydrogène. — Pour que l'hydrogène réduise le sulfure d'étain, que la réaction $SnS + H = HS + Sn$ soit possible, il faudrait que la chaleur de formation du sulfure d'étain soit très voisine de celle de l'hydrogène sulfuré, qui est $2^{cal},3$. Or le fait est improbable, car, à l'exception du sulfure d'argent, la chaleur de formation des sulfures métalliques proprement dits oscille entre 5 et 20 calories ; du reste, l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'étain prouve que la réduction du protosulfure par l'hydrogène n'a pas lieu.

Si, en effet, l'on met une lame d'étain en contact avec de l'hydrogène sulfuré sec à la température ordinaire, aucune réaction n'a lieu, mais il suffit de chauffer à 100 degrés en vase clos, pour que le métal se recouvre d'une teinte brune de protosulfure. Si, d'autre part, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré

sur de l'étain, dès que celui-ci est fondu, et à une température à laquelle ce gaz n'éprouve aucune décomposition par la chaleur, la réaction commence ; à la surface de l'étain en fusion, il se forme une sorte de voile, cohérent, terne, d'aspect métallique, c'est du protosulfure qui, ne fondant pas dans ces circonstances, enveloppe le métal et le soustrait au contact de l'hydrogène sulfuré. Si on rompt cette couche de sulfure en agitant le tube, on voit apparaître la surface très brillante de l'étain fondu, mais elle se ternit presque aussitôt, grâce à la formation de nouveau sulfure. En opérant à température plus haute, la production du sulfure est bien plus rapide, mais comme à partir de 400 degrés l'hydrogène sulfuré commence à se décomposer, la combinaison directe du soufre et de l'étain vient s'ajouter à la décomposition de l'acide sulfhydrique par le métal.

Cette décomposition de l'hydrogène sulfuré par l'étain à basse température est nécessairement exothermique, et par suite la réduction inverse du sulfure d'étain par l'hydrogène ne peut avoir lieu.

Action de l'acide azotique. — Le protosulfure d'étain anhydre et amorphe est attaqué facilement par l'acide nitrique et transformé en bioxyde. Il n'en est plus de même avec le sulfure fondu ou cristallisé ; celui-ci, même à l'ébullition, n'est attaqué par l'acide nitrique qu'avec une grande difficulté.

Action de l'acide chlorhydrique. — *Acide anhydre.* — Lorsqu'on dirige un courant d'acide chlorhydrique sec sur des fragments de sulfure d'étain cristallisé, aucune action n'a lieu à la température ordinaire, mais dès qu'on chauffe un peu, le sulfure se ternit à la surface, il se dégage de l'acide sulfhydrique, et le courant gazeux entraîne avec lui des vapeurs de protochlorure d'étain anhydre qui se déposent dans les parties froides du tube, tandis qu'une portion de ce chlorure se rassemble au-dessus de la nacelle sous la forme de gouttes fondues. La réaction est très rapide au rouge et elle donne les mêmes produits ; au bout de quelque temps, tout le sulfure d'étain a disparu de la nacelle. On a :

$$SnS + HCl = SnCl + HS + [40,2 + 2,3 - 22 - Q].$$

Il suffit, en effet, pour que cette réaction soit possible, que la chaleur de formation Q du protosulfure d'étain soit inférieure à $20^{cal},5 = (40,2 + 2,3 - 22)$, ce qui a lieu certainement.

Le protochlorure d'étain entraîné par le courant gazeux se sépare sous la forme d'un epoussière jaune soluble dans l'eau en laissant un faible résidu jaune, auquel elle doit sa couleur ; cette matière, qui constitue à peine 2 centièmes de la masse totale, est formée par des paillettes jaunes, hexagonales et transparentes, de bisulfure d'étain. Sa présence tient à l'introduction dans l'appareil de traces d'air, qui donnent naissance à du bichlorure et par suite à du bisulfure d'étain. Or ce dernier, quand on le traite par un courant d'acide chlorhydrique sec, n'est pas attaqué à la température ordinaire ; même au rouge sombre, il n'est pas décomposé, il noircit légèrement à la surface, mais cette action demeure tout à

fait superficielle, ce qui explique la présence des paillettes de bisulfure dans un tube où le protosulfure est entièrement décomposé.

Acide hydraté. — L'acide chlorhydrique dissous peut attaquer le sulfure d'étain cristallisé :

$$\text{HCl } \textit{dissous} + \text{SnS} = \text{SnCl } \textit{dissous} + \text{HS } \textit{dissous} + [40,6 + 4,6 - 39,3 - Q].$$

On voit, en effet, que la réaction est possible, même avec de l'acide chlorhydrique très dilué, si la chaleur de formation Q du sulfure d'étain est inférieure à $5^{cal},3$.

A la température ordinaire, l'acide chlorhydrique dissous peut attaquer le protosulfure d'étain; l'attaque se fait d'autant mieux par une liqueur donnée, que le sulfure est réduit en poudre plus fine, mais de plus le degré de concentration de l'acide joue un grand rôle dans le phénomène. On sait, en effet, d'après les recherches de M. Berthelot (*Mécanique chimique*, t. II, p. 149-153-505), que les solutions étendues d'acide chlorhydrique ne contiennent que des hydrates définis et stables de cet acide, associés avec de l'eau en excès, tandis que les solutions concentrées renferment en outre des hydrates dissociables et par suite une certaine quantité d'acide anhydre. Comme les hydrates stables développent en moins dans les réactions la chaleur qui a été dégagée au moment de la combinaison de l'hydracide avec l'eau, il en résulte que les solutions concentrées peuvent effectuer certaines réactions que les liqueurs étendues ne donnent pas; ces dernières peuvent même donner lieu à des phénomènes inverses de ceux que fournissent les premières, le renversement d'une réaction correspondant à l'inversion de son signe thermique véritable.

Les faits qu'on observe avec le protosulfure d'étain présentent une certaine analogie avec ceux que M. Berthelot a constatés dans l'action de l'acide chlorhydrique sur la galène (t. II, p. 562-564). Le sulfure d'étain cristallisé est attaqué à froid par l'acide chlorhydrique étendu, et la réaction commence déjà avec une liqueur renfermant 83 grammes d'acide anhydre pour 1000 d'eau, liqueur bien plus diluée que celle qui commence à contenir de l'acide anhydre provenant de la décomposition d'un hydrate dissociable. Toute liqueur plus riche en acide chlorhydrique mise en contact avec un excès de sulfure d'étain l'attaque, et au bout de quelque temps la réaction cesse, l'équilibre étant établi entre les acides chlorhydrique et sulfhydrique, le protochlorure et le protosulfure d'étain que renferme la liqueur. Si alors on vient à ajouter de l'eau, l'équilibre est rompu, la réaction se renverse, et l'on voit se former un précipité de protosulfure d'étain, qui, souvent du reste, n'apparaît qu'au bout de quelques minutes; l'équilibre se rétablit, mais les conditions de cet équilibre sont assez complexes, et plusieurs phénomènes interviennent dans son établissement :

1° Quand on dirige un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution de protochlorure d'étain, le précipité formé n'a pas toujours le même aspect. Si la solution est très concentrée, il se produit d'abord de belles paillettes rouge orangé, brillantes, micacées; elles deviennent peu à peu brunes, puis noires, sous l'influence d'un courant prolongé d'acide sulfhydrique.

Elles se produisent encore quand à une solution acide de protochlorure d'étain on ajoute une très petite quantité d'acide sulfhydrique, ou quand à une solution acide de ce chlorure, saturée d'hydrogène sulfuré, on ajoute peu à peu de l'eau en agitant constamment.

Ces paillettes brillantes, brun rouge, sont non pas du sulfure, mais un chlorosulfure d'étain, qu'un excès d'acide sulfhydrique transforme en sulfure; on ne peut pas les isoler par lavage, car l'eau les décompose et détruit aussi le chlorure qui les imprègne avec formation d'un oxychlorure insoluble. Il est probable que la chaleur de formation de ce composé est intermédiaire entre celle du chlorure et celle du sulfure d'étain, et son degré plus ou moins complet de décomposition par l'eau intervient dans l'établissement de l'équilibre.

2° Quand on met une solution d'acide chlorhydrique en présence d'un excès de protosulfure d'étain, ou bien quand on fait passer un courant d'acide sulfhydrique dans une solution de protochlorure d'étain, les choses se passent comme dans bien des cas analogues, comme par exemple quand on fait agir de l'acide chlorhydrique sur du sulfate de plomb, ou de l'acide sulfurique sur du chlorure de plomb; j'ai montré qu'alors l'équilibre s'établit au bout d'un certain temps, et qu'à une température donnée il y a une infinité de quantités d'acides sulfurique et chlorhydrique capables de se tenir respectivement deux à deux en équilibre, vis-à-vis du chlorure et du sulfate de plomb. Il en est ici de même pour les acides chlorhydrique et sulfhydrique, qui se tiennent en équilibre vis-à-vis du chlorure et du sulfure d'étain.

Si, au lieu de comparer entre elles les proportions de ces deux acides qui se trouvent dans une liqueur en équilibre, on considère les quantités respectives d'acide chlorhydrique et de chlorure d'étain qu'elle renferme, celles-ci peuvent être représentées par une courbe construite en prenant pour ordonnées les poids de chlorure d'étain, et pour abscisses ceux d'acide chlorhydrique, dissous dans 1000 grammes d'eau. Cette courbe présente la forme d'une sorte de parabole très ouverte, dont la concavité est tournée vers l'axe des ordonnées, et dont l'axe est parallèle à celui des abscisses, de sorte qu'à chaque quantité d'acide chlorhydrique en correspondent deux de protochlorure d'étain. On se rend aisément compte de ce fait, singulier au premier abord, en remarquant que la solubilité de l'acide sulfhydrique dans la liqueur diminue à mesure qu'elle s'enrichit en protochlorure.

Or, si l'on prend une solution faible d'acide chlorhydrique et un excès de protosulfure d'étain, elle n'en attaque que très peu, met en liberté une quantité d'acide sulfhydrique très insuffisante pour saturer la liqueur, et l'équilibre s'établit, le liquide ne contenant que la faible proportion de protochlorure d'étain provenant du sulfure décomposé.

Si, d'autre part, on fait passer de l'acide sulfhydrique dans une solution saturée de protochlorure d'étain, ce gaz y est presque insoluble. Du sulfure d'étain se précipite en même temps que de l'acide chlorhydrique est mis en liberté, mais en quantité fort petite et correspondant à la faible proportion d'acide sulfhydrique qui sature la liqueur; alors l'équilibre s'établit et il diffère du précédent par la grande quantité de protochlorure que la dissolution renferme. Si donc dans les deux expériences nous faisons en sorte que la quantité d'acide sulfhydrique

dissoute soit la même, celle d'acide chlorhydrique libre sera aussi la même dans les deux cas, mais les proportions de chlorure d'étain dissous seront très différentes.

Ainsi le protochlorure joue un rôle considérable, mais presque mécanique, en rendant la solubilité de l'hydrogène sulfuré de plus en plns faible, à mesure qu'il se trouve, lui, en proportion de plus en plus notable dans la liqueur; il en résulte qu'un liquide saturé de ce gaz, mais très riche en chlorure d'étain, et une solution pauvre en chlorure, mais non saturée d'hydrogène sulfuré, peuvent au moment de l'équilibre renfermer des quantités égales d'acide sulfhydrique et par suite d'acide chlorhydrique.

C'est grâce à cette propriété qu'une solution saturée de protochlorure d'étain et d'acide sulfhydrique ne contient que des traces de ce gaz; par l'eau elle donne un précipité très peu abondant de chlorosulfure, tandis qu'une liqueur faiblement chargée de chlorure et saturée d'acide sulfhydrique donne, quand on l'étend d'eau, un abondant précipité de sulfure d'étain.

3° Il y aurait à examiner également si dans les liqueurs riches en acide chlorhydrique il ne se formerait pas un chlorhydrate de chlorure d'étain dont la décomposition par l'hydrogène sulfuré ne s'effectuerait pas dans les mêmes circonstances que celle du chlorure. Mais il n'en est rien; on sait (§ 101) que sous l'influence d'un courant d'acide chlorhydrique les cristaux de SnCl,2 HO se transforment simplement en un nouvel hydrate SnCl,HO; celui-ci se forme encore quand dans une solution de chlorure d'étain saturée d'acide chlorhydrique on laisse tomber des cristaux de l'hydrate SnCl,2 HO, la chaleur de formation des hydrates dissociables d'acide chlorhydrique étant bien supérieure à celle que dégage SnCl,HO en s'unissant avec un nouvel équivalent d'eau. On peut donc admettre que, dans les conditions ordinaires de température, il n'existe pas de chlorhydrate de chlorure dissociable par l'eau, et dont la présence serait venue compliquer encore les conditions de l'équilibre.

4° Enfin la température joue également un très grand rôle dans le phénomène; une solution chlorhydrique qui à froid n'agit pas sur le protosulfure d'étain, l'attaque à chaud, et comme l'acide sulfhydrique est d'autant moins soluble, que la liqueur est plus chaude, on conçoit sans difficulté que les conditions d'équilibre soient essentiellement variables avec la température à laquelle on opère.

§ 74. — PROTOSULFURE D'ÉTAIN HYDRATÉ

Préparation. — Le protosulfure d'étain hydraté peut s'obtenir en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution d'un sel de protoxyde d'étain. Toutefois, pour l'avoir pur, il faut observer certaines précautions.

Quand on dissout du protochlorure d'étain dans de l'eau, il se transforme partiellement en bichlorure aux dépens de l'oxygène dissous; le précipité formé par l'acide sulfhydrique est alors un mélange de protosulfure et de bisulfure d'étain, ce dont on s'aperçoit en le traitant par de l'acide chlorhydrique étendu, qui dissout le premier de ces corps, laissant, sous la forme d'un résidu jaune, le second inaltéré. De plus, la décomposition du chlorure par l'acide sulfhydrique

n'est jamais complète; l'équilibre s'établit dans la liqueur alors qu'elle renferme encore du chlorure, qui, lorsqu'on lave le précipité de sulfure après filtration, est décomposé par l'eau et laisse, mélangé au sulfure, un peu d'oxychlorure qu'on ne peut lui enlever.

Le meilleur procédé pour obtenir du protosulfure d'étain hydraté pur, consiste à dissoudre de l'hydrate de protoxyde d'étain dans une solution étendue, récemment bouillie et froide d'acide sulfurique; la liqueur étendue avec de l'eau bouillie est immédiatement soumise à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré, le précipité filtré et bien lavé est enfin conservé sous de l'eau privée d'air, ou desséché.

Propriétés. — Le protosulfure d'étain est une poudre brun marron foncé; séché dans le vide à la température de 20 degrés, il ne retient qu'une très petite quantité d'eau qui correspond à la formule 3SnS,HO; en cet état, c'est une poudre terne, amorphe, qui tache les doigts comme la poussière de sulfure anhydre; sous l'action de la chaleur, il perd son eau sans changer d'aspect; puis, si l'on opère au contact de l'air, il se transforme en bioxyde d'étain. Chauffé avec un excès de soufre, il devient sulfure anhydre, qui fond et qui cristallise par refroidissement.

Action des acides. — *Acide azotique.* — L'acide nitrique attaque le sulfure d'étain hydraté à froid avec formation de bioxyde d'étain et dégagement de vapeurs rouges.

Acide chlorhydrique. — Le protosulfure d'étain hydraté est attaqué à froid par l'acide chlorhydrique, mais l'action est plus énergique qu'avec le sulfure anhydre, et elle commence avec une liqueur plus étendue contenant par litre d'eau 40 grammes environ d'acide anhydre; il se produit les mêmes corps qu'avec le sulfure anhydre et l'équilibre s'établit d'une manière analogue entre les diverses substances que renferme la liqueur. Ici encore, du reste, le chlorosulfure et le protochlorure d'étain interviennent, comme il a été précédemment expliqué, dans l'établissement de l'équilibre définitif. Une fois celui-ci atteint, l'addition d'eau à la liqueur claire suffit pour le rompre et pour faire apparaître un précipité de protosulfure régénéré.

Dans ces expériences, comme du reste dans celles qui sont faites avec le sulfure anhydre, il faut se mettre avec soin à l'abri du contact de l'air; si par exemple on opère dans des flacons bouchés à l'émeri sans prendre de précautions spéciales, on voit au bout d'un temps plus ou moins long se former à la surface du dépôt de sulfure une couche jaune de bisulfure hydraté, qui peu à peu augmente d'épaisseur, jusqu'à ce que tout le protosulfure ait disparu et soit remplacé par du bisulfure; l'oxygène qui pénètre dans le flacon y transforme le protochlorure dissous en bichlorure, qui au contact de l'acide sulfhydrique dissous donne du bisulfure, plus difficilement attaquable par l'acide chlorhydrique étendu que le protosulfure hydraté. Une partie de l'hydrogène sulfuré disparaissant ainsi, l'équilibre est rompu, une nouvelle quantité de protosulfure est attaquée, et ainsi de suite de proche en proche; si l'oxygène continue à péné-

trer dans le flacon quelque lentement que ce soit, il finit par transformer peu à peu tout le protosulfure, et l'on conçoit que ces réactions secondaires empêchent l'équilibre de s'établir et en modifient les circonstances.

L'élévation de température, ici encore, favorise l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure d'étain hydraté. Ainsi une liqueur renfermant par litre 10 grammes d'acide chlorhydrique et qui n'agit pas à froid, attaque le protosulfure à 100 degrés; il en résulte une solution retenant environ $2^{gr},5$ de protochlorure d'étain qui est précipité quand on la fait traverser par un courant d'acide sulfhydrique à la température ordinaire.

Action des sulfures alcalins sur le protosulfure d'étain. — Les sulfures alcalins agissent sur le protosulfure d'étain d'une façon très comparable à l'action que les alcalins exercent sur le protoxyde de ce métal.

Sulfure de potassium. — Une dissolution de ce sel n'attaque pas le protosulfure d'étain et n'en dissout pas une quantité appréciable, tant qu'elle ne renferme pas au moins 200 grammes de sulfure KS pour 100 d'eau; mais quand on dépasse ce degré de concentration, il n'en est plus de même; on voit le protosulfure se transformer peu à peu en étain métallique, tandis que la liqueur renferme un sulfostannate (§ 77). Ainsi le sulfure alcalin étendu n'agit pas; mais, dès qu'il devient assez concentré pour que la formation du système $2SnS + KS$ dégage moins de chaleur que celle du système $SnS^2, KS + Sn$, ce dernier prend naissance, et le monosulfure se dédouble en bisulfure, qui devient sulfostannate, et métal. C'est exactement la réaction :

$$2SnO + KO = SnO^2, KO + Sn,$$

que nous avons observée entre le protoxyde d'étain et la potasse (§ 26), à cela près qu'ici le soufre remplace l'oxygène.

Ce dédoublement du protosulfure est d'autant plus rapide, que la liqueur est plus concentrée et plus chaude; il peut du reste demeurer incomplet, car il s'établit un état d'équilibre stable aussitôt que, grâce à la formation du sulfostannate de potasse, le sulfure de potassium demeuré libre dans la liqueur se trouve en quantité insuffisante pour provoquer la séparation d'une nouvelle proportion d'étain.

Si l'on opère avec une solution très concentrée de sulfure de potassium, la réaction présente une phase de plus; en effet, l'étain qui se dépose attaque le sulfure de potassium :

$$Sn + 3KS + 2HO = SnS^2, KS + 2KO + H.$$

Lorsqu'on chauffe une lame d'étain avec une solution presque saturée de sulfure de potassium, on la voit bientôt perdre son poli et se recouvrir de bulles gazeuses très fines qui se dégagent de tous les points de sa surface; cette réaction est du reste très lente, même quand on fait bouillir le métal avec la solution sulfureuse.

Les phénomènes sont un peu plus compliqués lorsqu'on opère au contact de l'air; on constate qu'une solution de monosulfure de potassium dans de l'eau non bouillie dissout un peu de protosulfure d'étain, et que, si l'on y fait passer un courant d'air ou d'oxygène, le poids de sulfure dissous augmente avec la durée de l'expérience. Or on sait que l'oxygène décompose le monosulfure de potassium en potasse et en soufre; ce dernier s'unit à une quantité équivalente de protosulfure d'étain et le change en bisulfure, qui devient sulfostannate au contact du sulfure de potassium en excès.

Si donc on fait agir du monosulfure de potassium sur du protosulfure d'étain au contact de l'air, la liqueur alcaline, même étendue, dissout un peu du sulfure métallique, mais cela grâce à l'oxygène qui le transforme en bisulfure soluble dans le sulfure de potassium, et en même temps il se produit un peu de potasse; cette réaction continue lentement à mesure que la liqueur emprunte de l'oxygène à l'atmosphère. Si la solution employée est assez concentrée, les mêmes phénomènes se produisent; mais bientôt, en outre, le protosulfure se décompose avec formation de sulfostannate et dépôt d'étain métallique.

Sulfure de sodium. — Il se comporte tout à fait comme celui de potassium.

Sulfure d'ammonium. — Le sulfhydrate d'ammoniaque pur ne dissout le protosulfure d'étain ni à chaud ni à froid, et l'on n'observe pas avec lui son dédoublement en bisulfure et métal; on peut donc regarder comme nulle l'action du monosulfure d'ammonium sur le sulfure d'étain.

Il n'en est pas de même si l'on opère au contact de l'air; son oxygène décompose le sulfure alcalin, en donnant de l'ammoniaque et du soufre, et ce dernier se dissout dans la liqueur, qu'il colore en jaune plus ou moins foncé; mais le protosulfure d'étain réduit immédiatement le persulfure d'ammonium ainsi produit, en se transformant en bisulfure, et ce dernier devient bientôt sulfostannate ammoniacal (§ 79).

Action des alcalis sur le protosulfure d'étain. — *Potasse.* — Si l'on en ajoute à de l'eau tenant en suspension du protosulfure d'étain, celui-ci est décomposé en partie :

$$\mathrm{SnS + KO = SnO + KS};$$

mais, comme d'autre part l'oxyde d'étain décompose le sulfure de potassium :

$$\mathrm{SnO + KS \doteq SnS + KO},$$

ces deux réactions inverses, toutes deux possibles, se limitent réciproquement; l'expérience prouve qu'à toute température il existe une infinité de proportions de monosulfure de potassium et de potasse, capables de se tenir deux à deux respectivement en équilibre vis-à-vis du protoxyde et du protosulfure d'étain Il est à remarquer que ces proportions sont très inégales : on trouve, par

exemple, à 16 degrés pour la composition des liqueurs qui n'agissent plus en présence d'un excès de protosulfure d'étain :

Eau.	KS.	KO.
	grammes.	grammes
1000	5	62,7
»	8	129,5
»	11	202,4

La décomposition du protosulfure d'étain par la potasse s'effectue d'autant mieux, qu'on opère à une température plus élevée ou avec une solution plus riche en alcali. Une liqueur concentrée le détruit presque immédiatement, ce qui tient à deux causes : d'abord, dès qu'il atteint un certain degré de concentration, le sulfure de potassium qui se produit dédouble le protosulfure d'étain, comme on l'a dit plus haut ; ensuite la potasse transforme le protoxyde d'étain formé, en métal et stannate alcalin. En fin de compte, la liqueur surnageant le dépôt d'étain contient : de la potasse, du monosulfure de potassium, du stannate et du sulfostannate de potasse. Si on lui ajoute de l'eau, l'équilibre est rompu, et, comme une petite quantité de monosulfure de potassium suffit pour contre-balancer l'action d'une proportion bien supérieure de potasse, on voit l'étain noircir, grâce à la formation à sa surface d'un dépôt de protosulfure. Il suffit de concentrer la liqueur, ou de lui ajouter de la potasse, pour voir cette coloration disparaître et le dépôt reprendre son aspect métallique.

La *soude* agit comme la potasse.

Ammoniaque. — L'action de l'ammoniaque est un peu différente; à chaud comme à froid, elle attaque faiblement le protosulfure d'étain, il se forme un peu de sulfure d'ammonium et une petite quantité de protoxyde d'étain. Il est à remarquer que dans une solution fortement ammoniacale, le protosulfure d'étain est comme émulsionné ; il demeure en suspension, formant une liqueur trouble d'un brun presque noir, et sous cette forme il traverse les filtres avec obstination. Les choses restent en cet état quand on opère à l'abri de l'air, mais dans un vase ouvert la liqueur ne tarde pas à s'éclaircir, et le sulfure métallique disparaît tout entier, laissant à sa place une solution alcaline d'un jaune plus ou moins foncé. On comprend bien qu'il en soit ainsi ; car tout d'abord la réaction

$$AzH^3 + SnS + HO = AzH^4S + SnO$$

s'est produite jusqu'à ce que l'action inverse vienne la limiter en établissant un état d'équilibre qui, à l'abri de l'air, aurait indéfiniment persisté. Mais, 1° l'oxygène de l'air détruit le sulfhydrate d'ammoniaque formé, en régénérant l'alcali, et donnant du soufre qui transforme une partie du protosulfure d'étain en bisulfure, soluble dans la liqueur; 2° le protoxyde d'étain sur lequel l'ammoniaque n'agit pas (§ 26), s'oxyde, et devient acide stannique hydraté, très soluble dans la liqueur alcaline : de là deux causes simultanées de transformation du protosulfure d'étain, qui, au bout d'un certain temps, le font entièrement disparaître.

BISULFURE D'ÉTAIN

§ 75. — BISULFURE D'ÉTAIN ANHYDRE

Or mussif (SnS^2). — Le bisulfure d'étain anhydre porte généralement le nom *d'or mussif.*

Préparation. — Pour le préparer on fait un amalgame de 12 parties d'étain avec 6 de mercure, et l'on mélange cet alliage réduit en poudre avec 7 parties de soufre en fleur et 6 de chlorhydrate d'ammoniaque. Le mélange est introduit dans un matras de verre à long col, que l'on chauffe lentement au rouge sombre dans un bain de sable, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs blanches; il se forme du sulfure de mercure, des chlorures de mercure et d'étain qui se volatilisent en même temps que du sel ammoniac, et l'on trouve au fond du ballon une couche cristalline d'or mussif. Le sel ammoniac, en se volatilisant, absorbe une certaine quantité de chaleur latente, et a pour but d'empêcher ainsi une trop forte élévation de température qui décomposerait le bisulfure d'étain; sa vapeur sert encore à entraîner avec elle les autres produits peu volatils.

On obtient aussi le bisulfure d'étain cristallisé, en faisant passer dans un tube chauffé au rouge sombre, de l'hydrogène sulfuré chargé de vapeurs de bichlorure d'étain.

Propriétés. — Le bisulfure d'étain anhydre est jaune d'or, cristallisé en belles paillettes hexagonales, brillantes, douces au toucher et inaltérables par les acides, excepté par l'eau régale. Sa chaleur spécifique, rapportée au gramme, est 0,119.

Le chlore l'attaque à chaud, en donnant du chlorosulfure d'étain (§ 109). Traité au rouge sombre par du perchlorure de phosphore, il forme du bichlorure d'étain mélangé de *sulfochlorure de phosphore;* on obtient en même temps du pentasulfure de phosphore et des petits cristaux rouge grenat de *sulfophosphure* d'étain. L'iode donne lieu à une réaction analogue avec production *d'iodosulfure* d'étain (§ 140).

Le bisulfure d'étain se décompose sous l'influence de la chaleur en un mélange de protosulfure et de sesquisulfure ; chauffé au rouge avec le double de son poids d'azotate de potasse, il brûle avec une vive explosion et donne un mélange de sulfate et de stannate de potasse; chauffé avec de la litharge, il donne du plomb métallique et du protoxyde d'étain.

La potasse et la soude le dissolvent en le décomposant; il se forme du stannate de potasse et du sulfure de potassium qui se combine au bisulfure non décomposé pour faire un sulfostannate. Il chasse l'acide carbonique des carbonates alcalins et donne encore naissance à des sulfostannates dans ces conditions; il se combine sans difficulté avec les protosulfures métalliques pour donner des sulfostannates, sels analogues aux stannates et qui en diffèrent en ce que le soufre remplace l'oxygène.

Usages. Coloration du laiton. — L'or mussif sert à bronzer le bois et à enduire les coussins des anciennes machines électriques à frottement; on l'emploie aussi à recouvrir le laiton de couches brillantes diversement colorées. Cette opération se fait de la façon suivante : on fait bouillir une dissolution de crème de tartre à laquelle on a ajouté du protochlorure d'étain; la liqueur séparée du faible dépôt qui se produit est versée dans une solution d'hyposulfite de soude, on agite le tout, on porte à l'ébullition, et on sépare le soufre mis en liberté. Les objets de laiton plongés dans ce liquide bouillant, prennent des teintes brillantes, variables avec la durée de l'immersion, et qui se succèdent dans l'ordre ci-après : jaune clair, jaune foncé, rouge cuivré, rouge cramoisi, bleu foncé, bleu clair, brun irisé, brun clair.

§ 76. — BISULFURE D'ÉTAIN HYDRATÉ

On l'obtient en traitant une dissolution de bichlorure d'étain par l'hydrogène sulfuré, ou en décomposant par un acide étendu un sulfostannate alcalin.

Le bisulfure d'étain hydraté est jaune sale, insoluble dans l'eau et dans les acides étendus, il se dissout à chaud dans l'acide chlorhydrique; séché à la température ordinaire, il retient deux équivalents d'eau. Les sels ammoniacaux le transforment à l'ébullition en oxyde d'étain; les alcalis et les sulfures alcalins le dissolvent en donnant des stannates et des sulfostannates. Chauffé doucement, il perd son eau et devient bisulfure anhydre.

COMBINAISONS DU BISULFURE D'ÉTAIN

§ 77. — SULFOSTANNATE DE POTASSE (SnS^2, KS, 3HO)

On peut l'obtenir : 1° en dissolvant du bisulfure d'étain en excès dans du monosulfure de potassium, et faisant cristalliser la dissolution.

2° Le soufre se dissout à chaud dans le monosulfure de potassium, en donnant une liqueur rouge contenant des polysulfures alcalins. Celle-ci dissout abondamment le protosulfure d'étain, qui, se combinant au soufre, se transforme en bisulfure, et ce dernier s'unit au monosulfure de potassium pour constituer du sulfostannate.

3° Il est plus simple d'ajouter à une quantité déterminée de monosulfure de potassium en solution, les poids de soufre et d'étain capables de constituer avec lui le sulfostannate. On dissout le soufre d'abord, puis on ajoute l'étain en lames minces à la liqueur bouillante, en le maintenant en léger excès; le métal se dissout peu à peu, la liqueur rouge se décolore, et, au bout d'un certain temps, l'étain qui reste se recouvre d'une couche noire de protosulfure, la réaction est terminée; le liquide filtré est une solution de sulfostannate de potasse pur. Cette liqueur est colorée en jaune clair; évaporée dans le vide, elle se sursature avec une facilité extrême, mais elle finit par donner des cristaux qui, rayonnant de

divers points, arrivent à remplir la liqueur. Une solution moins concentrée et bouillante dépose par refroidissement de beaux prismes incolores ou faiblement teintés de jaune, et transparents, qui se disposent en groupes rayonnés.

Le sulfostannate de potasse est très soluble dans l'eau, qui, ajoutée en grande quantité à la dissolution du sel, le décompose avec séparation de bisulfure d'étain hydraté ; les acides étendus y donnent également un précipité jaune de bisulfure. L'analyse des cristaux conduit à leur donner la formule $SnS^2, KS, 3HO$.

§ 78. — SULFOSTANNATE DE SOUDE ($SnS^2, NaS, 3HO$)

Il se produit dans les mêmes conditions que le sel de potasse, et possède des propriétés tout à fait analogues.

§ 79. — SULFOSTANNATE D'AMMONIAQUE ($3SnS^2, AzH^4S, 6HO$)

Une solution concentrée de monosulfure d'ammonium dissout facilement le soufre, en se transformant en polysulfure, et les lames d'étain que l'on y plonge alors sont peu à peu attaquées; la réaction serait plus rapide à chaud qu'à froid, si bientôt la majeure partie du sulfhydrate d'ammoniaque ne se dégageait. L'action à froid dure plusieurs jours, et elle cesse avant que la transformation du sulfure alcalin en sulfostannate soit complète. On obtient une liqueur jaune, qui, évaporée à 14 degrés dans le vide, en présence de potasse et d'acide sulfurique, laisse déposer des paillettes jaunes contenant $3SnS^2, AzH^4S, 6HO$. L'eau les décompose en dissolvant le sulfure alcalin, et donne un précipité de bisulfure d'étain hydraté ; les acides étendus se comportent d'une manière analogue.

A la température ordinaire, les cristaux s'altèrent même dans le vide en perdant de l'eau, et prennent à la surface une teinte violacée; chauffés doucement, ils laissent échapper de l'eau, puis des vapeurs de sulfhydrate d'ammoniaque, et du soufre en dernier lieu.

§ 80. — SULFOSTANNATE DE CHAUX ($SnS^2, 2CaS, 14HO$)

Le polysulfure de calcium qui provient de l'ébullition d'un lait de chaux avec du soufre, dissout de l'étain en proportion considérable ; la liqueur bouillante dépose, en se refroidissant, des cristaux de soufre mêlés de sulfure de calcium, et par l'évaporation dans le vide on obtient du sulfostannate de chaux mêlé de soufre cristallisé; ces cristaux séparés des eaux mères sont repris par l'eau froide qui laisse le soufre, et l'on obtient après filtration une dissolution jaune rougeâtre, qui, évaporée dans le vide, devient sirupeuse et laisse alors déposer des cristaux transparents et brillants dont la composition est représentée par $SnS^2, 2CaS, 14HO$. Ces cristaux, colorés en jaune citron, se dissolvent dans l'eau sans difficulté ; les acides étendus donnent dans la solution un dépôt de bisulfure d'étain hydraté.

§ 81. — SULFOSTANNATE DE STRONTIANE ($SnS^2, SrS, 12 HO$)

On l'obtient, comme le précédent, en dissolvant de l'étain dans le polysulfure de strontium, que l'on prépare en faisant bouillir de la strontiane caustique avec du soufre en excès; la liqueur saturée d'étain à la température de l'ébullition dépose, en se refroidissant, quelques petits cristaux peu nets, et il reste un liquide rouge qui abandonne, par l'évaporation dans le vide, de gros cristaux transparents et incolores renfermant $SnS^2, SrS, 12 HO$. Il arrive fréquemment que pendant l'évaporation la liqueur dépose une petite quantité de bisulfure d'étain qui ternit les cristaux et les rend opaques, mais il suffit de les redissoudre et de faire cristalliser de nouveau, pour les obtenir à l'état de pureté. Le sulfostannate de strontiane est très soluble dans l'eau, qu'il colore en jaune clair.

§ 82. — SULFOSTANNATE DE BARYTE ($SnS^2, BaS, 8 HO$)

On peut le préparer comme ceux de chaux et de strontiane, en faisant agir l'étain sur une solution de polysulfure de baryum. On l'obtient aussi en ajoutant à une solution de monosulfure de baryum du soufre et de l'étain, en quantités convenables pour le transformer en sulfostannate, et en opérant comme il a été dit à propos du sulfure de potassium (§ 77). Il se produit de la sorte une liqueur rouge qui, évaporée dans le vide, abandonne des petits cristaux jaune-citron, dont la composition est exprimée par $SnS^2, BaS, 8 HO$. Ils se dissolvent sans décomposition dans l'eau; les acides étendus en séparent, comme des autres sulfostannates, du bisulfure d'étain hydraté.

§ 83. — SULFOSTANNATE DE FER. — STANNINE

La *stannine* est une combinaison de bisulfure d'étain avec les protosulfures de fer, de zinc et de cuivre; elle a pour formule $SnS^2(Cu^2, Fe, Zn)S$. On la rencontre, associée à d'autres sulfures, dans les roches stannifères de Cornouailles et de Bohême; elle se présente en masses gris d'acier, passant au jaune-bronze, ou en petits cristaux possédant deux clivages très distincts, et qui dérivent d'un cube ou d'un prisme droit à base carrée.

La stannine est une substance fragile, facile à réduire en une poudre noire; sa dureté est 4, sa densité varie de 4,3 à 4,5. L'acide azotique l'attaque facilement en donnant une solution bleue et un résidu d'acide stannique. Au chalumeau, sur le charbon, elle fond, puis s'oxyde en formant près de l'essai un enduit blanc d'acide stannique, et laissant un résidu renfermant du cuivre et du fer.

§ 84. — SULFOPLATINOSTANNATE DE POTASSE ($SnS^2, KS, 3 PtS$)

Lorsqu'on fond ensemble 2 parties de platine mélangées avec 3 de soufre,

3 de potasse et 1 de bisulfure d'étain, on obtient une masse, qui, épuisée par l'eau, laisse une poudre cristalline rouge dont la composition répond à la formule $SnS^2, KS, 3PtS$. L'acide chlorhydrique étendu et l'acide acétique la décomposent, lui enlèvent le potassium et donnent un nouveau composé $SnS^2, HS, 3PtS$, qui diffère du premier en ce que l'hydrogène y remplace le potassium; ce dernier s'oxyde à l'air, perd son hydrogène, et laisse un troisième corps, dont la composition répond à la formule $SnS^2, PtS^2, 2PtS$.

§ 85. — SULFOPLATINOSTANNATE DE SOUDE ($SnS^2, NaS, 3PtS$)

On obtient un sel de soude analogue : $SnS^2, NaS, 3PtS$, en fondant un mélange de 1 partie de platine avec 3 de soufre, 3 de soude et une demie de bisulfure d'étain, puis traitant par l'eau le produit de la fusion.

SESQUISULFURE D'ÉTAIN

§ 86. — SESQUISULFURE (Sn^2S^3)

Ce sulfure, qui correspond au stannate de protoxyde d'étain $SnO^2, SnO = Sn^2O^3$, s'obtient en chauffant le protosulfure d'étain au rouge sombre avec un excès de soufre. Il offre l'aspect d'une matière jaune gris foncé, douée de l'éclat métallique, et qui donne une trace brillante quand on la raye avec un corps dur. L'acide chlorhydrique l'attaque partiellement, il se dégage de l'acide sulfhydrique et il reste un résidu de bisulfure d'étain. La chaleur le décompose en lui faisant perdre du soufre, et laissant du protosulfure d'étain.

AUTRES COMBINAISONS CONTENANT DU SOUFRE ET DE L'ÉTAIN

Voy. *Sulfates d'étain* (§ 28); *Sulfites d'étain* (§ 29); *Sulfoiodure d'étain* (§ 140); *Sulfochlorure d'étain* (§ 109).

COMBINAISONS SÉLÉNIÉES DE L'ÉTAIN

PROTOSÉLÉNIURE D'ÉTAIN (SnSe)

§ 87. — PROTOSÉLÉNIURE D'ÉTAIN HYDRATÉ

Le protoséléniure d'étain hydraté et amorphe se produit quand on fait passer un courant d'acide sélenhydrique dans une dissolution de protochlorure d'étain ;

c'est alors une poudre brune, noire quand elle est sèche, facilement soluble dans les alcalis caustiques et dans les sulfures alcalins; elle n'est ni fusible, ni décomposable quand on la chauffe dans une atmosphère d'hydrogène.

§ 88. — PROTOSÉLÉNIURE D'ÉTAIN ANHYDRE

Préparation. — Quand on chauffe un mélange à équivalents égaux de limaille d'étain et de sélénium pulvérisé, le sélénium ne tarde pas à fondre, bientôt la combinaison commence en un point de la masse, elle s'effectue avec incandescence et s'étend en quelques instants à tout le mélange. L'élévation de température est telle, qu'une petite quantité de sélénium se volatilise sous la forme de fumées rouges, qui se déposent contre les parois de la cornue dans laquelle on opère; le résultat de l'opération est une masse friable d'un gris métallique, analogue par son aspect au protosulfure d'étain.

Si après avoir introduit cette matière dans un tube de porcelaine, on la chauffe dans un courant d'hydrogène pur et sec, elle laisse dégager vers le rouge sombre une très petite quantité de sélénium, puis elle fond au rouge clair en donnant une vapeur verdâtre d'une teinte très peu intense; bientôt on voit se former quelques cristaux dans le tube en avant et en arrière de la nacelle, et leur production, fort lente à cette température, devient très rapide au rouge blanc. Les choses se passent comme avec le protosulfure d'étain, mais à température plus élevée. Ici encore le point de fusion du séléniure est voisin de la température à laquelle les cristaux se déposent, aussi ces derniers ne tardent pas à fondre et le liquide se rassemble à la partie inférieure du tube.

Propriétés. — Le protoséléniure d'étain distillé se présente sous la forme d'une matière brillante, douée d'un éclat métallique bleuâtre, et qui ressemble tout à fait au protosulfure d'étain; comme lui, il est friable, à cassure très brillante et lamelleuse, et tache les doigts. Les cristaux produits par voie de sublimation présentent la même forme et le même aspect que ceux de protosulfure.

Le séléniure cristallisé peut s'obtenir aussi par voie de dissolution; on commence par fondre ensemble trois parties d'étain avec deux de sélénium (Schneider) et l'on dissout le produit ainsi obtenu dans du protochlorure d'étain en fusion; ce dernier en refroidissant abandonne du séléniure cristallisé, qu'on isole au moyen d'acide chlorhydrique étendu, qui dissout le protochlorure d'étain. On peut encore projeter le sélénium dans du chlorure d'étain en fusion, il se volatilise du bichlorure d'étain, et la matière fondue retient du séléniure, que l'on sépare comme il vient d'être dit.

On obtient ainsi des lamelles prismatiques brillantes, gris d'acier; la densité du séléniure distillé est 6,179.

Le protoséléniure d'étain pur, chauffé dans un courant d'hydrogène, fond puis se volatilise; quand la température atteint le blanc, l'hydrogène entraîne avec lui une très faible quantité de gaz, qui précipite en noir les sels de cuivre, et il reste dans la nacelle un petit globule d'étain pur. On peut donc admettre qu'à très haute température la vapeur de séléniure d'étain éprouve un commencement de dissociation.

Le séléniure d'étain est insoluble dans l'eau, il se dissout dans les sulfures et dans les séléniures alcalins en fusion. L'iode et le brome dissous dans le sulfure de carbone le décomposent, et donnent un mélange de biséléniure d'étain, avec de l'iodure ou du bromure de ce métal.

Action des acides. — *Acide azotique.* — L'acide azotique oxyde lentement et difficilement le protoséléniure d'étain en donnant un résidu de bioxyde d'étain; l'eau régale agit de même.

Acide chlorhydrique. — Il n'y a aucune réaction quand on soumet le séléniure d'étain à l'action d'un courant d'acide chlorhydrique pur et sec à la température ordinaire; l'attaque commence au rouge sombre, et elle est très lente, on voit le séléniure diminuer peu à peu de volume sans fondre, en même temps du protochlorure d'étain se volatilise, et le courant gazeux entraîne avec lui des fumées rouge foncé de sélénium qui se déposent sur les parois du tube, ainsi qu'une très petite quantité d'acide sélenhydrique. On sait en effet que ce dernier est endothermique (Se *métallique* + H = HSe *gaz* — 2,7), et que sa formation à partir de ses éléments est fort lente, même aux températures voisines de 300 degrés.

En laissant de côté la petite quantité d'hydrogène sélénié formé, la réaction est la suivante :

$$\text{HCl } gaz + \text{SnSe} = \text{SnCl } solide + \text{Se} + \text{H} + (40{,}2 - 22 - \text{Q}).$$

On voit qu'elle est possible, si la chaleur de formation Q du protoséléniure d'étain, à partir de ses éléments, est inférieure à $18^{cal},2$.

Une dissolution d'acide chlorhydrique n'attaque pas le séléniure d'étain cristallisé à la température ordinaire; la réaction est encore lente quand on opère à la température d'ébullition de cet acide, néanmoins elle a lieu, et l'on obtient, comme avec le sulfure, une liqueur en équilibre dans laquelle l'addition d'eau détermine la formation d'un précipité de séléniure d'étain.

BISÉLÉNIURE D'ÉTAIN ($SnSe^2$)

§ 89. — BISÉLÉNIURE D'ÉTAIN HYDRATÉ

On le prépare en décomposant une dissolution de bichlorure d'étain par de l'acide sélenhydrique, ou bien un sulfoséléniostannate ou un séléniostannate alcalin, par un acide étendu (§ 91 à 94). Il se présente sous la forme d'une poudre rouge, facilement soluble dans les sulfures et les séléniures alcalins; c'est une substance floconneuse, absolument analogue par son aspect, sauf la couleur, au bisulfure d'étain hydraté. Elle est soluble dans les alcalis caustiques et dans les séléniures alcalins en donnant des séléniostannates. Chauffée dans un

courant d'hydrogène, elle perd la moitié de son sélénium et laisse du protoséléniure d'étain.

§ 90. — BISÉLÉNIURE D'ÉTAIN ANHYDRE

Il se produit sous la forme d'une poudre cristalline brun rouge, quand on mélange intimement ensemble 5 parties d'iode, 8 à 10 de biiodure d'étain et 5 de protoséléniure; en épuisant la masse par du sulfure de carbone, il ne reste que du biséléniure d'étain.

Sa densité est 4,85. Les acides étendus et froids ne l'altèrent pas, l'acide nitrique le transforme à l'ébullition en acide sélénieux et bioxyde d'étain; traité à chaud par l'acide sulfurique concentré, il donne une dissolution verte, qui dépose du sélénium quand on l'étend d'eau et qui contient de l'acide stannique.

Il se dissout dans les liqueurs alcalines avec une coloration rouge, et les acides étendus le reprécipitent sous la forme de biséléniure hydraté; il se combine sans difficulté avec les sulfures et avec les séléniures alcalins.

COMBINAISONS DU BISÉLÉNIURE D'ÉTAIN

§ 91. — SÉLÉNIOSTANNATE DE POTASSE ($SnSe^2, KSe, 3HO$)

On l'obtient en dissolvant du biséléniure d'étain hydraté dans du séléniure de potassium, et faisant cristalliser la liqueur; il se dépose des petits cristaux transparents, tout à fait semblables à ceux de sulfostannate de potasse, et répondant à la formule $SnSe^2, KSe, 3HO$. Exposés à l'air, ils s'altèrent lentement à la surface, deviennent opaques, et laissent, quand on les traite par l'eau, un dépôt de sélénium; leur solution aqueuse s'altère plus vite encore, quand elle est en contact avec l'oxygène atmosphérique.

§ 92. — SÉLÉNIOSTANNATE DE SULFURE DE POTASSIUM ($SnSe^2, KS, 3HO$)

Le sélénium se dissout aisément, surtout à chaud, dans une solution de monosulfure de potassium qu'il colore en rouge presque noir; cette liqueur, bouillie avec de l'étain, le dissout en se décolorant, il se forme du biséléniure d'étain, qui se combine au sulfure de potassium, et, si l'on a ajouté un excès d'étain et de sélénium, ce dernier cesse de se dissoudre quand tout le sulfure alcalin est transformé en sulfoséléniostannate. On obtient de cette façon une liqueur rouge groseille, qui, dans le vide, cristallise sans difficulté; elle abandonne d'abord de petits octaèdres transparents et très nets, mais bientôt ils s'accolent les uns aux autres et se réunissent en une masse très hygrométrique. Les cristaux purifiés par deux cristallisations successives, correspondent à la formule $SnSe^2, KS, 3HO$.

Ce sont des octaèdres jaune clair, très solubles dans l'eau, qu'ils colorent en rose ou en rouge, suivant le degré de concentration de la liqueur; la solution se décompose au contact de l'air en donnant de la potasse, et un dépôt noir de sélénium; les acides étendus en séparent un précipité rouge et floconneux de biséléniure d'étain hydraté.

§ 93. — SÉLÉNIOSTANNATE DE SULFURE DE SODIUM ($SnSe^2, NaS, 3HO$)

Il se prépare absolument comme le sel analogue de potasse, et jouit de propriétés tout à fait comparables.

§ 94. — SÉLÉNIOSTANNATE DE SULFURE D'AMMONIUM ($3SnSe^2, AzH^4S, 3HO$)

Le biséléniure d'étain hydraté se dissout avec une grande facilité dans le sulfhydrate d'ammoniaque; la liqueur, filtrée en présence d'un excès de séléniure, est rouge, limpide et très altérable à l'air avec dépôt de sélénium; évaporée à 14 degrés dans le vide en présence d'acide sulfurique et de potasse, elle perd de l'eau et du sulfhydrate d'ammoniaque, et dépose des paillettes jaune rougeâtre très petites, dont la composition est représentée par $3SnSe^2, AzH^4S, 3HO$.

Ces cristaux sont encore plus altérables que ceux de sulfostannate d'ammoniaque; à l'air ils se décomposent à la surface en se recouvrant d'un dépôt noir de sélénium; dans le vide ils perdent de l'eau en prenant une teinte violet foncé. Ils sont solubles dans l'eau, mais en même temps celle-ci les décompose avec formation de biséléniure hydraté, qui se sépare immédiatement aussi sous l'influence d'un acide étendu.

Par l'action de la chaleur il se dégage de l'eau, puis des vapeurs rougeâtres renfermant du sulfhydrate et du sélenhydrate d'ammoniaque, et enfin du sélénium.

COMBINAISONS TELLURÉES DE L'ÉTAIN

§ 95. — TELLURURE D'ÉTAIN

Préparation. — Lorsqu'on chauffe graduellement un mélange de tellure en poudre et de limaille d'étain, au moment où ce dernier fond, la combinaison commence et elle se propage de proche en proche sans qu'on continue à chauffer la matière. La masse devient faiblement incandescente, sa température s'élève au rouge sombre, il se volatilise un peu de tellure sous la forme d'une fumée noire, et finalement il reste une masse grenue, terne et pulvérulente, de tellurure d'étain impur.

Cette matière fond quand on la chauffe dans un courant d'hydrogène pur et sec, puis au rouge blanc elle commence à se volatiliser en donnant des vapeurs

vertes peu abondantes dont la teinte se rapproche beaucoup de celle des vapeurs de protosulfure ; même au blanc, la volatilisation est très lente, cependant peu à peu on voit se déposer des anneaux de cristaux dans le tube de porcelaine. Il se forme d'abord de longues aiguilles, puis sur celles-ci, et perpendiculairement à leur direction, viennent s'en implanter d'autres plus courtes, et finalement on obtient des feuilles de fougères semblables à celles que l'on observe dans une cristallisation de sel ammoniac. Les cristaux fondent à une température assez voisine de celle à laquelle ils se déposent, et le liquide qui en résulte se rassemble à la partie inférieure du tube.

Propriétés. — Le tellurure d'étain cristallisé présente la forme qui vient d'être décrite ; fondu après distillation, c'est une masse brillante, d'aspect métallique, blanc grisâtre ; elle est fragile, et sa cassure, finement grenue comme celle du tellure refroidi rapidement ; sa densité à zéro est 6,478.

Soumis à l'action d'un courant d'acide chlorhydrique sec, le tellurure d'étain n'est pas attaqué à la température ordinaire, et la réaction est très lente au rouge sombre ; il se forme du protochlorure d'étain, et le courant gazeux entraîne du tellure sous la forme d'une poudre noire très divisée. Le tellurure d'étain n'est pas attaqué par une dissolution concentrée d'acide chlorhydrique même à la température d'ébullition de ce dernier.

Quand on ajoute du tellure et de l'étain à une solution concentrée de monosulfure de potassium, le tellure se dissout à la température de l'ébullition, en donnant une liqueur d'un rouge très foncé, presque noir ; quant à l'étain, sa dissolution est excessivement lente, la liqueur refroidie laisse déposer des cristaux gris d'acier, formés de petits rhomboèdres accolés les uns aux autres, et constitués par du tellure pur, qui, dissous à chaud, s'est déposé par refroidissement sans qu'il se produise un tellurure d'étain, ou un composé analogue au séléniostannate de sulfure de potassium. L'étain a agi de son côté comme si la liqueur ne contenait pas de tellure, il s'est dissous, comme on l'a précédemment expliqué (§ 73), dans le monosulfure de potassium, en formant du sulfostannate de potasse qu'on retrouve dans la liqueur.

COMBINAISONS PHOSPHORÉES DE L'ÉTAIN

PHOSPHURES D'ÉTAIN

§ 96. — PHOSPHURE D'ÉTAIN AMORPHE

Lorsqu'on sature le bichlorure d'étain avec de l'hydrogène phosphoré gazeux, il se forme une combinaison que l'eau détruit en laissant une poudre jaune dont la composition correspond, d'après H. Rose, à la formule $SnPh^3$.

§ 97. — PHOSPHURES D'ÉTAIN CRISTALLISÉS

1° Si l'on calcine ensemble 3 parties d'acide phosphorique vitreux, 1 de charbon et 6 d'étain, on obtient une matière blanche semblable à de l'étain et retenant de 1,37 à 1,52 pour 100 de phosphore; sa densité est 6,793. Soumise à l'action de la chaleur, le phosphore s'en dégage et vient brûler à la surface. Cette matière, traitée à l'ébullition par de l'acide nitrique mêlé d'un peu d'acide chlorhydrique, abandonne des lamelles jaunâtres et brillantes douées de l'éclat métallique; l'acide nitrique bouillant ne les attaque qu'avec lenteur; l'acide chlorhydrique les dissout à chaud avec dégagement de phosphure d'hydrogène et dépôt d'un résidu pulvérulent jaune, soluble dans l'acide nitrique. Les paillettes correspondent sensiblement à la formule Ph^2Sn^3; quand on les traite par la potasse bouillante, il se dégage du phosphure d'hydrogène, et il reste des paillettes blanc d'argent dont la composition répond à la formule SnPh.

2° Quand on fond un mélange, à parties égales, d'acide phosphorique vitreux et d'étain, on obtient un culot métallique renfermant du phosphore; il se laisse couper au couteau, s'aplatit sous le marteau et se sépare en lames; fraîchement coupé, il a la couleur et l'éclat de l'argent. Sa limaille projetée sur des charbons ardents laisse dégager du phosphore qui vient brûler à la surface.

Si l'on projette des fragments de phosphore sur de l'étain fondu, on obtient par refroidissement une matière blanche, cristallisée extérieurement comme de l'antimoine.

3° M. Viguier a obtenu un phosphure d'étain cristallisé, en opérant comme il suit : On introduit dans un tube de porcelaine muni à chaque extrémité d'un petit ballon tubulé, et placé dans un fourneau légèrement incliné, deux nacelles renfermant l'une de l'étain, l'autre du phosphore. La première est placée au milieu du fourneau, la seconde en dehors, et l'on fait arriver dans l'appareil, par l'extrémité du tube voisine de la nacelle à phosphore, un courant d'hydrogène sec. Quand l'étain est en fusion, on chauffe doucement le phosphore qui distille, sa vapeur en passant sur l'étain s'y combine sans dégager de lumière, et il reste après refroidissement un lingot présentant à la surface des cristaux enchevêtrés, et se clivant avec une grande facilité. Il renferme à son intérieur de beaux prismes obliques à base rhombe, présentant trois clivages obliques, et, si l'on regarde les plans de clivage comme parallèles aux faces de la forme primitive, on a un angle de 101 degrés environ pour l'inclinaison de la base sur les faces du prisme; l'angle aigu que deux faces du prisme forment entre elles est de 58 degrés à peu près. La formule de ce phosphure est $PhSn^2$; le chlore et l'acide nitrique le décomposent, l'acide sulfurique est sans action; il fond sous l'action de la chaleur, en perdant son phosphore qui vient brûler à la surface.

4° On fabrique depuis quelque temps à Mariaschain, en Bohême, des phosphures d'étain destinés à remplacer le phosphure de cuivre dans la fabrication des bronzes. Ce sont des masses blanc d'argent à cassure lamelleuse; on en prépare deux variétés qui renferment la première 5, la seconde 2,5 pour 100 de phosphore.

AUTRES COMBINAISONS RENFERMANT DU PHOSPHORE ET DE L'ÉTAIN

Voy. *Phosphates d'étain* (§ 31); *Phosphite d'étain* (§ 32); *Acide phosphorique et acide stannique* (§ 67).

COMBINAISONS ARSÉNIÉES DE L'ÉTAIN

§ 98. — ARSÉNIURE D'ÉTAIN

L'arsenic et l'étain fondus ensemble paraissent capables de s'unir en toutes proportions; on obtient ainsi de véritables alliages, plus durs, plus blancs et plus sonores que l'étain. En fondant 15 parties d'étain avec 1 d'arsenic, on obtient une matière cristallisée en larges lames comme le bismuth, et moins fusible que l'étain.

Sous l'action de la chaleur ces arséniures se décomposent; à l'abri de l'air on obtient de l'arsenic; au contact de l'oxygène il se dégage de l'acide arsénieux; l'acide chlorhydrique attaque à l'ébullition tous les arséniures d'étain en dégageant un mélange d'hydrogène et d'hydrogène arsénié, contenant une proportion d'autant plus grande de ce dernier gaz, que la matière attaquée renferme davantage d'arsenic.

AUTRES COMBINAISONS RENFERMANT DE L'ARSENIC ET DE L'ÉTAIN

Voy. *Arséniate de protoxyde d'étain* (§ 33); *Acide arsénique et bioxyde d'étain* (§ 68).

COMBINAISONS SILICIÉES DE L'ÉTAIN

§ 99. — SILICIURE D'ÉTAIN

Quand on fond du silicium et de l'étain, le premier de ces corps se sépare en presque totalité pendant le refroidissement de l'alliage; toutefois une faible proportion de silicium fait perdre à l'étain sa couleur blanche et sa ductilité. La matière traitée par l'acide chlorhydrique lui abandonne son métal et laisse un résidu de silicium cristallisé.

Stannite. — On trouve dans les mines de Cornwall, dans les filons d'étain oxydé, une matière amorphe, blanc jaunâtre, à cassure conchoïdale, à laquelle

Breithaupt a donné le nom de *stannite* et qui serait, d'après Plattner, un silicate d'alumine et de protoxyde d'étain; c'est une substance infusible au chalumeau, dont la dureté est 6,5 et la densité 3,545.

COMBINAISONS CHLORÉES DE L'ÉTAIN

PROTOCHLORURE D'ÉTAIN

§ 100. — PROTOCHLORURE D'ÉTAIN ANHYDRE (SnCl)

On l'obtient en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sur de l'étain légèrement chauffé; la réaction se fait sans difficulté. On a en effet:

$$\text{Sn} + \text{HCl } gaz = \text{SnCl } solide + \text{H} + 18{,}2 \text{ calories.}$$

On peut encore diriger un courant de chlore sur de l'étain fondu; celui-ci brûle avec une flamme bleuâtre en donnant du protochlorure d'étain :

$$\text{Sn} + \text{Cl} = \text{SnCl } solide + 40{,}2 \text{ calories.}$$

Enfin on peut distiller un mélange de bichlorure de mercure avec de l'étain en excès :

$$\text{HgCl } solide + \text{Sn} = \text{SnCl } solide + \text{Hg} + 8{,}8 \text{ calories.}$$

Le protochlorure anhydre se prépare enfin en calcinant dans un courant d'acide chlorhydrique du protochlorure hydraté.

Le protochlorure SnCl obtenu par l'un de ces procédés est une masse brillante à cassure vitreuse ; il fond sous l'action de la chaleur, puis distille vers 620 degrés, mais en même temps il éprouve une décomposition partielle. Il dégage du chlore au rouge vif, même dans une atmosphère d'azote, et aussi bien dans des vases de platine que dans des enveloppes de porcelaine et de verre. Lorsqu'on détermine sa densité de vapeur à 800 degrés dans des vases de verre de Bohême, ceux-ci sont attaqués faiblement, mais en opérant dans la porcelaine à cette température, on n'observe aucun dégagement de chlore. On a trouve pour cette densité de vapeur :

Degrés.	
A 619	12,85
697	13,08
800	7,22
880	6,67
970	6,23 (pas de chlore mis en liberté).

La densité théorique qui correspond à SnCl est 6,539, correspondant à une condensation en deux volumes de vapeur.

§ 101. — PROTOCHLORURE D'ÉTAIN HYDRATÉ

Le protochlorure d'étain anhydre se dissout facilement dans l'eau :

$$\text{SnCl } \textit{solide} + \text{eau en } \textit{excès} = \text{SnCl } \textit{dissous} + 0{,}4 \text{ calories.}$$

On obtient aussi du protochlorure hydraté en traitant l'hydrate de protoxyde d'étain par de l'acide chlorhydrique. On a, vers 15 degrés :

$$\text{SnO}^2 \textit{ hydraté} + \text{HCl } \textit{dissous} = \text{SnCl } \textit{dissous} + \text{HO} + 1{,}4 \text{ calories.}$$

Hydrates de protochlorure d'étain. — 1° Le protochlorure d'étain se dépose de ses dissolutions aqueuses en donnant un hydrate SnCl, 2 HO, dont les cristaux présentent la forme d'un prisme rhomboïdal oblique tronqué sur ses arêtes aiguës par les faces de l'octaèdre primitif; l'angle plan de la base du prisme est de 75° 39'. Les cristaux ne présentent pas toujours la même apparence : tantôt ce sont des prismes allongés avec un pointement pyramidal, tantôt le prisme est très court, et les faces de l'octaèdre primitif, très développées, donnent au cristal l'apparence tabulaire. Quand la cristallisation s'effectue en présence d'une petite quantité de protoxyde d'étain, on obtient alors des prismes très allongés, constituant de petites aiguilles soyeuses (c'est la forme la plus habituelle du produit commercial), ou bien des lamelles feuilletées.

Le protochlorure d'étain hydraté a une saveur styptique; les cristaux se dissolvent dans l'eau en produisant un notable abaissement de température, car on a :

$$\text{SnCl, 2 HO } \textit{solide} + \text{eau } \textit{en excès} = \text{SnCl } \textit{dissous} - 26 \text{ calories.}$$

Les densités des solutions aqueuses de protochlorure d'étain varient avec la concentration de ces liqueurs, et sont, d'après Gerlach :

SnCl, 2 HO en centièmes.	Densités.
5	1,0331
10	1,0684
15	1,1050
20	1,1445
30	1,2300
40	1,3298
50	1,4451
60	1,5823
70	1,7452
75	1,8399

Le protochlorure d'étain hydraté se décompose sous l'influence de la chaleur, il perd de l'eau et de l'acide chlorhydrique, de sorte que l'on n'obtient pas ainsi

du protochlorure anhydre, mais un mélange de ce corps avec de l'oxyde d'étain.

2° Lorsqu'on dissout de l'hydrate de protoxyde d'étain dans une solution de bichlorure, en prenant les deux corps à équivalents égaux, il se forme un liquide épais, qui, refroidi à zéro, dépose des aiguilles très déliquescentes. Celles-ci fondent à 50 degrés, et sont formées par l'hydrate SnCl, 4 HO.

3° Quand on dirige un courant d'acide chlorhydrique sec sur des cristaux de l'hydrate SnCl, 2 HO, la masse s'échauffe et fond ; si l'on plonge dans l'eau le vase où se fait l'opération afin d'éviter l'élévation de température, il se sépare un produit liquide, solution saturée de protochlorure d'étain et d'acide chlorhydrique, et en même temps il se dépose des petits cristaux brillants d'un nouvel hydrate contenant SnCl, HO.

Sel d'étain. — *Préparation.* — L'industrie emploie, sous le nom de *sel d'étain*, de grandes quantités de protochlorure hydraté SnCl, 2 HO, que l'on prépare de la manière suivante :

On commence par granuler l'étain en le fondant dans une chaudière de fonte ; pour cela, on élève sa température jusqu'à un degré tel que si l'on plonge un copeau de bois dans le métal fondu, il prend feu quand on le retire ; on le puise alors avec des cuillers de fer pour le verser dans de l'eau froide. L'étain ainsi granulé est introduit dans des chaudières de cuivre que l'on chauffe soit à feu nu, soit à la vapeur, et qui contiennent de l'acide chlorhydrique, en ayant soin de maintenir toujours l'étain en excès pour que le cuivre ne soit pas attaqué.

La dissolution se faisant bien quand on emploie environ 2 parties d'acide chlorhydrique ordinaire pour 1 de métal, on introduit d'abord dans la chaudière une charge de 200 kilogrammes d'étain et de 380 d'acide, marquant environ 22 à 23 degrés B. ; on laisse l'attaque se faire à froid, et comme elle cesse au bout de deux jours quand la liqueur pèse 45 degrés B., on chauffe alors en prenant soin de ne pas dépasser 70 degrés, et l'on s'arrête quand la liqueur marque de 75 à 78 degrés B. On décante dans des vases de grès ou de pierre, et on laisse pendant deux ou trois jours la cristallisation se faire tranquillement ; on sépare enfin les eaux mères, et les cristaux détachés, mis à égoutter, puis étalés sur des tables de pierre, sont séchés dans un courant d'air chaud. Il faut éviter le séchage au soleil, car le produit se recouvrirait d'une couche blanchâtre d'un oxychlorure insoluble.

Essai du sel d'étain. — Le sel d'étain est fréquemment falsifié avec des sulfates de zinc, de magnésie ou de soude, il est donc important de pouvoir déterminer sa teneur réelle en protochlorure ; plusieurs méthodes permettent d'atteindre ce but. Voici celles dont l'emploi est le plus commode :

1° On dissout un poids déterminé du chlorure à essayer dans de l'eau additionnée d'acide chlorhydrique, puis on ajoute une dissolution titrée de permanganate de potasse, qui transforme le protochlorure d'étain en perchlorure ; la teinte ne persiste que quand cette transformation est entièrement opérée, et la quantité de liqueur employée permet de calculer la composition du sel d'étain. Le permanganate de potasse se titre d'ailleurs avec du protochlorure d'étain pur. M. Scheurer-Kestner a constaté que le permanganate n'agit que lentement sur le

chlorure d'étain, quand il est en solution étendue, de sorte que la quantité de permanganate titré à ajouter dépend du degré de concentration de la liqueur que l'on essaye; pour opérer avec plus de certitude, il recommande de verser tout d'abord un excès de la solution de permanganate, et d'évaluer ensuite la quantité excédante de ce sel avec une liqueur titrée de protochlorure de fer.

2° On dissout comme précédemment une certaine quantité du sel d'étain dans de l'acide chlorhydrique étendu, on ajoute à la liqueur un peu d'iodure de potassium et d'eau d'amidon, puis goutte à goutte une dissolution titrée de bichromate de potasse; celui-ci fait passer le protochlorure d'étain à l'état de bichlorure et, dès qu'il s'en trouve un excès, il décompose l'iodure de potassium et met en liberté de l'iode qui fait apparaître dans l'amidon la coloration bleue. Du volume de bichromate employé, on déduit son poids, et, par suite, celui du protochlorure d'étain que l'essai renfermait. La solution titrée de bichromate de potasse se fait en dissolvant dans un litre d'eau 4^{gr},916 de bichromate pur, quantité capable de dégager 1/10 d'équivalent d'oxygène.

Action de l'oxygène. — Le protochlorure d'étain absorbe assez rapidement l'oxygène de l'air, il se forme du bichlorure et du bioxyde d'étain; une solution claire de ce sel se trouble d'abord, se remplit de flocons blancs, et finit par se prendre en masse; le produit blanc légèrement jaunâtre qui se dépose dans ces circonstances, est gélatineux, se colle complètement aux filtres et ne peut être lavé sans se décomposer. D'après Mallet, une solution concentrée de sel d'étain ayant été abandonnée un an ou deux dans un vase incomplètement fermé, a donné une couche jaunâtre presque transparente, qui, séparée et lavée avec un peu d'eau, puis séchée, offrait l'aspect de la gomme arabique, et une composition répondant à la formule SnO^2, HCl; par la chaleur, elle donnait de l'acide chlorhydrique avec un peu d'eau, et laissait du bioxyde d'étain.

Un courant d'oxygène n'est pas absorbé par les solutions très chargées de protochlorure d'étain; il l'est rapidement, au contraire, par des liqueurs moins concentrées, avec formation de bichlorure et de bioxyde d'étain. Si la solution est très étendue, elle n'absorbe l'oxygène qu'avec une extrême lenteur (M. Scheurer-Kestner).

Action des oxydants. — Tous les oxydants agissent avec énergie sur le protochlorure d'étain; l'acide nitrique le transforme en acide métastannique avec dégagement de vapeurs rutilantes; quand il est concentré, il se produit en même temps du bichlorure d'étain:

$$6\,SnCl\ \textit{dissous} + 2AzO^5\ \textit{dissous} =$$
$$= 3\,SnO^2\ \textit{hydraté} + AzO^2 + 3SnCl^2\ \textit{dissous} + 144 \text{ calories (1).}$$

(1)
$$Sn + Cl = SnCl\ \textit{dissous} + 40,6 \text{ calories.}$$
$$Az + O^5 = AzO^5\ \textit{dissous} + 14,3 \text{ calories.}$$
$$Sn + O^2 = SnO^2\ \textit{hydraté} + 67,9 \text{ calories.}$$
$$Az + O^2 = AzO^2 - 21,6 \text{ calories.}$$
$$Sn + Cl^2 = SnCl^2\ \textit{dissous} + 78,7 \text{ calories.}$$
$$H + Cl = HCl\ \textit{dissous} + 39,3 \text{ calories.}$$
$$Az + H^4 + Cl = AzH^4Cl\ \textit{dissous} + 87,2 \text{ calories.}$$

Quel que soit le degré de concentration des liqueurs, il ne se forme jamais d'ammoniaque; il en est tout autrement quand on ajoute de l'acide chlorhydrique au chlorure d'étain avant de le traiter par l'acide azotique; avec équivalents égaux d'acide chlorhydrique et de protochlorure d'étain, il se produit une combinaison cristalline de bichlorure d'étain et de sel ammoniac:

$$8\,SnCl\ \textit{dissous} + 9\,HCl\ \textit{dissous} + AzO^5\ \textit{dissous} =$$
$$= 7\,SnCl^2\ \textit{dissous} + SnCl, AzH^4Cl\ \textit{dissous} + 5\,HO\ \textit{liquide} + 158 \text{ calories environ.}$$

Le chlorate de potasse oxyde avec une grande énergie le protochlorure d'étain et donne un liquide qui, évaporé à une douce chaleur, laisse déposer des cristaux de bichlorure hydraté, $SnCl^2, 3HO$.

En ajoutant peu à peu de l'acide chromique cristallisé à une solution chaude de protochlorure d'étain, on obtient un liquide épais, vert émeraude, qui dépose en se refroidissant les mêmes cristaux de $SnCl^2, 3HO$:

$$6(SnCl\ \textit{dissous}) + 4\,CrO^3\ \textit{dissous} =$$
$$= 3\,SnCl^2\ \textit{dissous} + 3\,SnO^2\ \textit{hydraté} + 2\,Cr^2O^3\ \textit{hydraté} + 184 \text{ calories environ.}$$

Action du chlore. — Le protochlorure d'étain anhydre s'enflamme dans ce gaz et se transforme en bichlorure. On a, en effet:

$$SnCl\ \textit{solide} + Cl = SnCl^2\ \textit{liquide} + 24,4 \text{ calories.}$$

D'après M. Berthelot, les solutions de sel d'étain traitées par le chlore dégagent des quantités de chaleur variables (comprises entre 36,5 et 39,6 calories) pour un équivalent de chlore absorbé par un excès de sel. Ces variations ne sont pas dues à la formation d'un chlorure intermédiaire, car:

$$SnCl\ (1 \text{ éq.} = 2 \text{ litr.}) + SnCl^2\ (1 \text{ éq.} = 2 \text{ litres}) \text{ absorbent } - 0,03 \text{ calories,}$$

quantité presque nulle, mais la liqueur obtenue offre tout d'abord l'odeur de l'acide hypochloreux et cela indique la cause du phénomène; il tient à ce qu'au début le chlore se partage entre l'eau et le protochlorure d'étain, l'attaque de l'eau dégageant moins de chaleur que celle du protochlorure. On sait, en effet, que l'action décomposante de l'eau sur les sels métalliques tend à les partager en sels acides et en sels basiques, et que le chlore attaque la base en formant un hypochlorite ou un composé analogue; les oxydes du chlore ainsi formés dans les premiers moments de l'expérience, se manifestent par une diminution dans la chaleur dégagée, mais sous l'influence du temps ils disparaissent tous, étant ramenés au même état définitif que si le chlore avait produit uniquement, et dès le début, du bichlorure d'étain. Cette seconde réaction, qui répond au maximum de chaleur dégagée, est trop lente pour que le thermomètre puisse la constater.

On peut vérifier que cette explication est réelle en opérant en présence d'acide chlorhydrique en excès qui s'oppose à la formation d'un sel basique. On doit alors obtenir un dégagement de chaleur proportionnel au poids de chlore ab-

sorbé; ce que l'expérience vérifie, car elle donne alors 39,3 calories, nombre qui correspond à la réaction :

$$SnCl \textit{ dissous dans } HCl + Cl \textit{ gaz} = SnCl^2 \textit{ dissous} + 38,5 \text{ calories.}$$

Propriétés réductrices du protochlorure d'étain. — La facilité avec laquelle le protochlorure d'étain s'oxyde, en fait un réducteur énergique; il transforme le chlorure de mercure en calomel et même en mercure métallique :

$$2\,HgCl \textit{ dissous} + SnCl \textit{ dissous} = Hg^2Cl \textit{ solide} + SnCl^2 \textit{ dissous} + 19,4 \text{ calories.}$$
$$HgCl \textit{ dissous} + SnCl \textit{ dissous} = Hg + SnCl^2 \textit{ dissous} + 8,7 \text{ calories (1).}$$

Il réduit le chlorure de cuivre en chlorure cuivreux :

$$\underset{2\times 31,3}{2CuCl \textit{ dissous}} + \underset{40,6}{SnCl \textit{ dissous}} = \underset{33,1}{Cu^2Cl \textit{ solide}} + \underset{78,7}{SnCl^2 \textit{ dissous}} + 8,6 \text{ calories;}$$

le perchlorure de fer en protochlorure, etc.

L'acide sulfureux lui-même est réduit; quand on traite à chaud le protochlorure d'étain par un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide sulfureux, il se forme un précipité jaune de bisulfure d'étain, réaction qui peut servir à reconnaître la présence de l'acide sulfureux dans l'acide chlorhydrique du commerce, en même temps le protochlorure d'étain devient bichlorure :

$$6SnCl + 2SO^2 + 4HCl = SnS^2 + 5SnCl^2 + 4HO.$$

Une solution chlorhydrique de sel d'étain mélangée à une solution d'acide arsénieux ou d'acide arsénique dans l'acide chlorhydrique concentré, donne immédiatement un dépôt d'arsenic métallique; la réaction n'a pas lieu entre des solutions aqueuses ou faiblement acides, ce qui tend à établir qu'elle se passe entre le protochlorure d'étain et le trichlorure d'arsenic; elle fournit d'ailleurs un réactif très sensible de l'arsenic, car le précipité noir apparaît au bout d'environ vingt minutes dans une liqueur renfermant seulement 1/475 000 d'arsenic.

Une solution de sel d'étain additionnée d'acide tartrique n'est précipitée ni par la soude, ni par son carbonate, et les liqueurs alcalines ainsi obtenues sont douées de propriétés réductrices très énergiques; elles précipitent à l'état de sous-oxyde le métal de certaines solutions métalliques. Avec un sel de cuivre, par exemple, on obtient au bout de quelque temps un précipité orangé contenant du sous-oxyde de cuivre, du protoxyde et du bioxyde d'étain.

Action de l'eau. Oxychlorures d'étain. — En même temps qu'il se dissout dans l'eau, le sel d'étain se décompose en partie; la liqueur fortement acide retient plus d'acide chlorhydrique qu'il n'en correspond au protochlorure d'étain dissous, et il se produit un dépôt blanc gélatineux qui la trouble. Si l'on chauffe,

(1)
$$Hg + Cl = HgCl \textit{ dissous} + 29,8 \text{ calories.}$$
$$Hg^2 + Cl = Hg^2Cl \textit{ solide} + 40,9 \text{ calories.}$$

le précipité augmente, se rassemble et se dépose ; il jaunit légèrement quand on le fait bouillir dans la liqueur au milieu de laquelle il a pris naissance, mais il ne se décompose pas, ce liquide étant assez riche en chlorure d'étain et en acide chlorhydrique pour ne lui enlever aucun de ses éléments. C'est un oxychlorure qui correspond à la formule : $SnCl, 4\,SnO, 6\,HO$.

Si, après avoir mis ce composé en suspension dans l'eau, on ajoute peu à peu du protochlorure d'étain, on voit le dépôt blanc se transformer bientôt en une poudre cristalline et lourde ; elle se dissout dans la liqueur bouillante, et se dépose par le refroidissement sous la forme de petites paillettes blanches, nacrées et transparentes, qui contiennent : $2\,SnCl, 3\,SnO, 6\,HO$.

Ces cristaux d'oxychlorure se dissolvent très facilement à froid dans les acides étendus ; l'eau froide les dissout peu et les altère à peine ; mais à la température de 100 degrés elle les dissocie rapidement, leur enlève du protochlorure d'étain, devient fortement acide, et, si la liqueur est assez étendue pour que l'oxychlorure soit totalement décomposé, il se sépare de l'oxyde d'étain qui, dans ces conditions, est anhydre et cristallisé (tantôt olivâtre, tantôt noir). Au bout de quelque temps d'ébullition, l'oxychlorure a complètement disparu, il laisse à sa place du protoxyde d'étain anhydre, et une dissolution de protochlorure d'étain avec excès d'acide chlorhydrique.

Si, au lieu de traiter l'oxychlorure $2\,SnCl, 3\,SnO, 6\,HO$ par de l'eau qui le décompose, on fait agir sur lui une solution de protochlorure d'étain, on constate qu'il s'y dissout d'autant mieux, que la solution est plus concentrée et plus chaude ; cependant, à partir d'un certain degré de concentration, on voit les cristaux s'altérer, et peu à peu ils disparaissent, laissant à leur place une masse blanche gélatineuse. Elle ne peut être lavée sans changer de nature ; desséchée sur de la porcelaine dégourdie, elle offre l'aspect d'une substance jaunâtre, cornée, translucide, entièrement soluble à froid dans les acides étendus, ainsi que dans très peu d'eau ; mais une plus forte quantité de ce liquide la détruit. C'est un nouvel oxychlorure très difficile à purifier, et dont la composition paraît corres-dre à la formule : $SnCl, SnO, 4\,HO$.

L'eau le décompose suivant les lois habituelles, et il est soluble dans une liqueur assez riche en protochlorure d'étain pour ne pas le dissocier ; mais il suffit d'étendre une telle liqueur, ou, ce qui revient au même, de lui ajouter de l'hydrate de protoxyde d'étain, pour voir à l'ébullition se précipiter de l'oxyde anhydre, en proportion variable, du reste, avec le degré de concentration de a liqueur.

Action du protoxyde d'étain sur le protochlorure. — Si dans de l'hydrate de protoxyde d'étain mis en suspension dans l'eau bouillante, on laisse tomber un cristal de protochlorure, on voit presque immédiatement la masse se colorer en rose, puis en rouge, et bientôt tout l'oxyde d'étain se dépose anhydre et cristallisé. Si l'on ajoute alors graduellement des cristaux de protochlorure, l'oxyde noir blanchit peu à peu et se transforme en une poudre blanche cristalline et lourde, qui se réunit au fond du ballon ; les propriétés des oxychlorures précédemment décrits permettent de comprendre ce qui se passe ici :

Quand on fait agir une très faible quantité de protochlorure d'étain sur du

protoxyde hydraté, il tend à se former un oxychlorure avec dégagement de chaleur, car l'oxychlorure cristallisé 2SnCl,3SnO,6HO, par exemple, se produit directement dans les liqueurs assez riches en chlorure; sa formation est donc conforme au principe du travail maximum. D'autre part, l'oxychlorure formé sera décomposé immédiatement par la liqueur trop étendue, en acide chlorhydrique libre, chlorure d'étain et protoxyde qui, comme on l'a vu, se dépose dans ces circonstances, anhydre et en cristaux. L'acide mis en liberté forme de nouveau une petite quantité d'oxychlorure aux dépens de l'hydrate de protoxyde plus facilement attaquable que l'oxyde anhydre; cet oxychlorure sera décomposé à son tour en acide, chlorure, et protoxyde cristallisé, et ainsi de suite. On comprend dès lors que, grâce à des réactions successives ayant lieu entre des quantités excessivement petites de matière, tout l'oxyde hydraté puisse devenir anhydre en un temps très court, en passant par l'état intermédiaire d'oxychlorure; c'est par un mécanisme analogue que nous avons vu l'oxyde cristallisé se produire sous l'influence de traces d'acides chlorhydrique (§ 26), acétique (§ 41) ou dans le sel ammoniac (§ 26).

Si, une fois la déshydratation de l'oxyde opérée, on ajoute peu à peu du protochlorure d'étain à la liqueur, dès que celle-ci en contient plus qu'il n'en faut pour rendre possible l'existence d'un oxychlorure, ce dernier se formera aux dépens de l'oxyde cristallisé, qui blanchira et se transformera peu à peu en cristaux blancs de 2SnCl,3SnO,6HO. En ajoutant encore du chlorure d'étain, on atteindra bientôt un degré de concentration compatible avec l'existence de l'oxychlorure SnCl,SnO; dès lors celui-ci prendra naissance, et, si la proportion de protochlorure dissous est suffisante, il restera seul comme résultat définitif de l'opération.

Usages du sel d'étain. — En raison de ses propriétés réductrices, le sel d'étain est devenu un agent important entre les mains des imprimeurs sur tissus, qui l'emploient comme rongeant sur les fonds produits par les peroxydes de fer et de manganèse; ces oxydes, ramenés à un état inférieur d'oxydation, peuvent alors se dissoudre dans le sel d'étain additionné d'acide chlorhydrique. C'est grâce à cette propriété qu'une tache de rouille faite sur du linge, imbibée avec une solution faiblement acidulée de protochlorure d'étain, disparaît sans difficulté.

Le sel d'étain agit aussi comme mordant, notamment pour les couleurs violacées dont il rehausse beaucoup l'éclat; il sert également à modifier la nuance de quelques autres couleurs. Seul, ou mélangé avec de l'acide sulfurique ou un alcali, on l'emploie encore pour préparer les toiles destinées à recevoir l'impression des couleurs qui se fixent à la vapeur.

Le protochlorure d'étain, comme tous les sels d'étain en général, est peu vénéneux.

COMBINAISONS FORMÉES PAR LE PROTOCHLORURE D'ÉTAIN

§ 102. — CHLORURE DOUBLE D'ÉTAIN ET D'AMMONIAQUE

En dissolvant dans la moindre quantité d'eau possible à la température ordinaire, un mélange à équivalents égaux de sel ammoniac et de protochlorure d'étain, on obtient une liqueur très acide, légèrement trouble et difficile à filtrer, qui absorbe rapidement l'oxygène de l'air en donnant un dépôt jaunâtre de bioxyde d'étain gélatineux : au bout de quelques heures elle dépose des cristaux très nets du chlorure double $AzH^4Cl, SnCl, 2HO$. Ils dérivent d'un prisme droit à base de parallélogramme ; l'eau les dissout, puis elle les décompose surtout à l'ébullition.

§ 103. — CHLORURES DOUBLES D'ÉTAIN ET DE POTASSIUM

Le sel double $KCl, SnCl, HO$ a été obtenu par le même procédé que le précédent. Il cristallise en prismes rhomboïdaux droits, tronqués sur les arêtes, et portant au sommet les faces de l'octaèdre primitif. M. Marignac a obtenu également le composé $SnCl, 2KCl, 2HO$.

§ 104. — CHLORURE DOUBLE D'ÉTAIN ET DE PLATINE

Ce sont des écailles minces fort hygrométriques, correspondant à la formule $PtCl^2, 2SnCl, 12HO$.

§ 105. — CHLORURE DOUBLE D'ÉTAIN ET DE BARYUM

Obtenu par M. Marignac en faisant cristalliser un mélange des deux chlorures ; sa formule est $SnCl, BaCl, 4HO$.

BICHLORURE D'ÉTAIN

§ 106. — BICHLORURE D'ÉTAIN ANHYDRE ($SnCl^2$)

Il est connu depuis très longtemps sous le nom de *liqueur fumante* ou *esprit fumant de Libavius*. Il ne paraît pas cependant que celui-ci soit l'auteur de sa découverte, car il en dit à peine quelques mots et en parle comme d'une

chose dont l'invention ne lui appartient en rien. Il le préparait en distillant un mélange de 4 parties de sublimé corrosif avec 1 d'amalgame d'étain [Libavius, *Alchymia pharmaceutica*, XXVI (1597); — *Syntagma arcanor. chymicor.*, lib. III, cap. XIV].

Préparation. — Le bichlorure d'étain se prépare ordinairement en faisant passer un courant de chlore en excès sur de l'étain maintenu en fusion; la combinaison s'effectue avec dégagement de chaleur et de lumière :

$$Sn + Cl^2 = SnCl^2 \textit{ liquide} + 64,6 \text{ calories.}$$

En plaçant l'étain dans une petite cornue tubulée chauffée par un bain de sable, et faisant arriver le courant de chlore à 1 centimètre environ du métal fondu, celui-ci brûle avec flamme, et le chlorure passe dans un récipient adapté à la cornue. Ainsi obtenu, il est saturé de chlore; mais il suffit de le redistiller dans un vase bien sec, avec un excès d'étain qu'il n'attaque pas, pour l'obtenir entièrement pur.

On peut l'obtenir encore en dirigeant un courant d'acide chlorhydrique sur de la grenaille d'étain recouverte d'une couche d'acide sulfurique fumant; il se forme d'abord de l'acide chlorosulfurique, puis celui-ci attaque l'étain avec dégagement d'acide sulfureux; le liquide recueilli dans le récipient se sépare en deux couches : l'inférieure est de l'acide chlorosulfurique, et la supérieure du bichlorure d'étain pur.

Propriétés. — Le bichlorure d'étain est un liquide incolore, plus lourd que l'eau; sa densité à 20 degrés est 2,2328. Sa densité de vapeur est 9,1997 à 124 degrés, de sorte qu'un litre de vapeur pèse 11^{gr},9514. Son indice de réfraction est 1,5070 pour les rayons rouges; 1,5225 pour les rayons jaunes; 1,5318 pour les violets.

Sa chaleur spécifique à l'état liquide entre zéro et 20 degrés est 0,1476; sa chaleur latente de volatilisation rapportée au gramme, est —0,02923; la chaleur spécifique de sa vapeur, mesurée sous pression constante entre 149 et 274 degrés, a été trouvée égale à 0,09539.

Il bout à 120 degrés sous la pression de 767 millimètres.

Le bichlorure d'étain agit comme un simple dissolvant sur un grand nombre de corps. Il se mêle en toutes proportions avec le brome et le sulfure de carbone, et dissout à peu près les mêmes corps que ce dernier liquide, mais en de plus faibles proportions :

100 gr. de bichlorure	d'étain dissolvent	à 90°,3....	6,8	de soufre solide,
—	—	101.......	6,2	—
—	—	110.......	8,7	—
—	—	112.......	9,9	de soufre tiquide.
—	—	121.......	17,0	—

L'iode s'y dissout notablement à chaud, et cristallise par refroidissement; le phosphore fait de même, mais il se sépare à l'état liquide et se prend en une

masse solide sans cristalliser; le soufre amorphe s'y dissout par une ébullition prolongée, et il se dépose des octaèdres par refroidissement. Le phosphore rouge y est insoluble ainsi que le tellure, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, les oxydes et les chlorures métalliques.

Il attaque le mercure, même lorsqu'il ne contient pas de chlore en excès; toutefois la réaction est limitée à de fort petites quantités de matière, et l'altération du métal n'est manifestée que par une légère pellicule qui recouvre sa surface. M. Dumas a constaté qu'il se forme du chlorure de mercure et du protochlorure d'étain :

$$\underset{64,6}{SnCl^2 \textit{ liquide}} + Hg = \underset{40,2}{SnCl \textit{ solide}} + \underset{31,4}{HgCl \textit{ solide}} + 7 \text{ calories.}$$

Action de l'eau. — Si l'on fait passer un mélange de vapeurs de bichlorure d'étain et d'eau dans un tube chauffé au rouge, on obtient de l'acide chlorhydrique et du bioxyde d'étain cristallisé.

§ 107. — BICHLORURE D'ÉTAIN HYDRATÉ

Le bichlorure d'étain répand à l'air humide d'épaisses fumées blanches, et se combine à l'eau en donnant un grand dégagement de chaleur; on a :

$$SnCl^2 \textit{ liquide} + \text{Eau en excès} = SnCl^2 \textit{ dissous} + 14,1 \text{ calories.}$$

Il se produit également quand on dissout du bioxyde d'étain hydraté dans de l'acide chlorhydrique :

$$SnO^2 \textit{ gélatineux} + 2HCl \textit{ dissous} = SnCl^2 \textit{ dissous} + 2HO + 1,5 \text{ calories.}$$

Hydrates de bichlorure d'étain. — Il existe plusieurs hydrates: 1° Quand on ajoute du bichlorure d'étain goutte à goutte à de l'eau, il se transforme, avant de se dissoudre, en une masse cristalline qui renferme $SnCl^2, 3HO$. Cet hydrate se forme lentement dans les flacons mal bouchés contenant du bichlorure; il s'attache sous la forme d'une croûte blanche au-dessous du bouchon, mais souvent aussi il se dépose en magnifiques cristaux rhomboédriques, transparents et très brillants, contre les parois supérieures des flacons.

Quand on verse de l'eau peu à peu dans du bichlorure d'étain, le liquide se sépare en deux couches, et il arrive un moment où la partie aqueuse est plus dense que le chlorure non attaqué, ce qui prouve que la combinaison est accompagnée d'une contraction considérable; en effet, une solution qui renferme 70 centièmes de bichlorure, n'occupe que les 82 centièmes de la somme des volumes de l'eau et du bichlorure qui ont servi à la former; sa densité est 1,973. L'hydrate $SnCl^2, 3HO$ est plus dense que le bichlorure d'étain lui-même.

Les cristaux de $SnCl^2, 3HO$ perdent un équivalent d'eau dans le vide.

2° Une liqueur faite avec un équivalent de bichlorure d'étain et 4 d'eau

dépose, quand on l'évapore au-dessous de 30 degrés, des cristaux dont la formule est $SnCl^2$, 4HO.

3° L'hydrate le plus facile à obtenir renferme $SnCl^2$, 5HO, et se dépose d'une solution aqueuse quelconque que l'on concentre, en cristaux opalins, déliquescents, qui fondent sous l'action de la chaleur; exposés dans le vide, ils perdent 3 équivalents d'eau et se changent en $SnCl^2$, 2HO.

Ce bichlorure d'étain hydraté se prépare pour l'industrie, qui l'utilise sous le nom d'*oxymuriate d'étain;* on se sert à cet effet des eaux mères de la préparation du protochlorure (§ 101). On verse ces eaux mères marquant 60 degrés B. dans des vases de grès, on chauffe à 40 degrés, et on ajoute par petites portions de l'acide azotique; chaque addition détermine une vive effervescence de vapeurs nitreuses; bientôt une réaction plus violente se manifeste, un dégagement tumultueux de gaz a lieu, et la liqueur, jusque-là grisâtre, devient tout à coup limpide et jaune d'or. C'est l'indication que l'opération est terminée, que tout le protochlorure d'étain est devenu bichlorure; la liqueur marquant 70 degrés B. se prend par refroidissement en une masse homogène de cristaux, renfermant $SnCl^2$, 5HO.

4° Si l'on évapore une solution aqueuse dans le vide, et à très basse température, on obtient des cristaux volumineux incolores qui renferment $SnCl^2$, 8HO. Une partie de cette eau se dégage dans le vide.

Propriétés. — Le bichlorure d'étain hydraté est soluble dans l'eau, et donne des liqueurs plus ou moins denses selon leur degré de concentration. On trouve :

$SnCl^2$,5HO pour 100.	Densité.
10	1,0593
20	1,1236
30	1,1947
40	1,2755
50	1,3661
55	1,4154
60	1,4684
70	1,5873
75	1,6543
80	1,7271
90	1,8067
95	1,9881

Une solution aqueuse de bichlorure d'étain se décompose par l'évaporation; elle dégage de l'acide chlorhydrique et laisse un résidu de bioxyde d'étain.

L'étain s'y dissout en la transformant en protochlorure. On a, en effet :

$$\underset{78,7}{SnCl^2 \textit{ dissous}} + Sn = \underset{2\times 40,6}{2\,SnCl \textit{ dissous}} + 2,5 \text{ calories.}$$

Une solution de bichlorure d'étain, bouillie avec du cuivre métallique, se transforme aussi en protochlorure.

L'hydrate de protoxyde d'étain se dissout très facilement dans une solution de bichlorure; en prenant les deux corps à équivalents égaux, il se forme du protochlorure d'étain, et du bioxyde qui reste dissous dans l'excès de bichlorure :

$$\underset{78,7}{SnCl^2 \textit{ dissous}} + \underset{2\times 34,9}{2SnO \textit{ hydraté}} = \underset{2\times 40,6}{2SnCl \textit{ dissous}} + \underset{67,9}{SnO^2 \textit{ hydraté}} + 0,6 \text{ calories.}$$

On obtient dans cette opération un liquide épais, qui dépose, quand on le refroidit à zéro, des aiguilles très déliquescentes d'un hydrate de protochlorure d'étain, $SnCl, 4HO$ (§ 101), qui fondent à 50 degrés.

En ajoutant à la liqueur un excès de protoxyde d'étain, il arrive un moment où tout se prend en masse; la liqueur filtrée ne contient plus alors de bichlorure d'étain, elle abandonne par cristallisation du $SnCl, 2HO$, et ce qui reste sur le filtre est un mélange de bioxyde d'étain avec l'excès de protoxyde employé.

L'acide métastannique gélatineux se dissout dans une solution chaude et acide de bichlorure d'étain; il donne une liqueur brune qui, par refroidissement, se prend en une masse de petits cristaux nacrés, auxquels Tschermak attribue la formule $Sn^{16}O^{16}Cl^{14}, 10HO$; la composition très voisine, $8(SnO^2, SnCl^2), 10HO$ paraît plus vraisemblable. Ces cristaux sont solubles dans l'eau et l'alcool; leur solution se décompose par la chaleur en déposant de l'acide stannique.

Usages. — Le bichlorure d'étain hydraté est employé dans l'industrie sous le nom d'*oxymuriate d'étain*, de *composition* ou de *mordant d'étain*. Il sert comme mordant dans la teinture des laines en rouge écarlate, et dans celle du coton en rouge du Brésil, de Sainte-Marthe, de Nicaragua, ou en jaune de quercitron; on l'emploie encore pour préparer les toiles qui doivent recevoir les couleurs-vapeur, et aussi pour faire des couleurs d'application. Dans ces derniers cas, on lui substitue souvent une matière connue dans l'industrie sous le nom de *pink salt* ou *sel d'étain pour rose;* c'est un chlorostannate obtenu en dissolvant dans l'eau équivalents égaux de bichlorure d'étain et de chlorure de potassium ou de sodium, et plus généralement de chlorhydrate d'ammoniaque (§ 121 à 123).

COMBINAISONS FORMÉES PAR LE BICHLORURE D'ÉTAIN ANHYDRE

§ 108. — BICHLORURE D'ÉTAIN ET ACIDE SULFHYDRIQUE

Le bichlorure d'étain absorbe l'hydrogène sulfuré sans perdre son état liquide; il se forme de l'acide chlorhydrique, et un liquide qui a pour formule, d'après M. Dumas, $SnS^2, 2SnCl^2$. Sous l'influence de la chaleur, il se décompose en donnant des vapeurs de bichlorure d'étain, et un résidu de bisulfure; versé goutte à goutte dans l'eau, il donne un précipité de bisulfure, et une dissolution de bichlorure d'étain.

§ 109. — CHLOROSULFURE D'ÉTAIN [$SnCl^2$, 2 (SCl)]

Il se produit dans l'action du chlore sur le bisulfure d'étain ; pour cela, on fait passer un courant de chlore bien sec sur du bisulfure d'étain contenu dans un tube de verre à la température ordinaire ; le sulfure fond en un liquide brun qui, chauffé doucement dans le courant de chlore, distille sous la forme d'une huile jaune qui cristallise par refroidissement ; on chasse le chlore par un courant d'air sec et on ferme le tube à la lampe.

On obtient le même composé en mélangeant directement du bichlorure d'étain avec du chlorure de soufre S^2Cl ; il se forme du SCl qui s'unit au chlorure d'étain, et du soufre que l'on sépare par distillation.

Propriétés. — Le chlorosulfure d'étain se présente en beaux cristaux brillants, jaune d'or, qui fondent vers 40 degrés ; la chaleur les décompose rapidement avec un vif dégagement de chlore, il distille en même temps du chlorure de soufre et du bichlorure d'étain, et il reste dans le vase un mélange de sous-chlorure de soufre et de bichlorure d'étain qui ne se volatilise qu'entre 110 et 120 degrés.

A l'air, il donne d'épaisses fumées blanches, attire l'humidité et se liquéfie ; l'eau donne une solution laiteuse avec dépôt de soufre, et bientôt elle dégage l'odeur d'acide sulfureux. Si on laisse la décomposition se faire lentement par l'humidité de l'air, en prenant garde que la température ne s'élève pas au-dessus de zéro, on n'obtient que du bichlorure d'étain, de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfureux.

L'acide azotique étendu dissout complètement les cristaux avec dégagement de vapeurs rutilantes ; tout le soufre devient acide sulfurique, et il ne se dépose pas de bioxyde d'étain. L'acide fumant donne une masse blanche épaisse, entièrement soluble dans l'eau.

§ 110. — CHLOROBROMURE D'ÉTAIN

Quand on fait agir du brome sur du protochlorure d'étain anhydre et refroidi, on obtient un produit liquide qui commence à bouillir à 130 degrés, et qui distille tout entier entre 130 et 190 degrés. Les parties les plus volatiles correspondent à la formule Sn^2Cl^3Br, les portions les plus fixes présentent la composition $SnClBr^3$. M. Ladenburg les regarde comme provenant du dédoublement par la chaleur d'un chlorobromure SnClBr ; on aurait :

$$4\,(SnClBr) = Sn^2Cl^3Br + Sn^2ClBr^3$$

ou

$$4\,(SnClBr) = SnCl^2, SnClBr + SnBr^2, SnClBr.$$

Ces produits sont des liquides fumant à l'air et que l'eau décompose.

§ 111. — BICHLORURE D'ÉTAIN ET ACIDE SULFURIQUE

L'acide sulfurique anhydre absorbe les vapeurs de bichlorure d'étain et se change en une matière liquide, incolore. Soumise à la distillation, celle-ci donne un produit liquide qui se prend par le refroidissement en une masse transparente; il reste dans la cornue une combinaison d'acide sulfurique et d'acide stannique.

§ 112. — BICHLORURE D'ÉTAIN ET ACIDE CYANHYDRIQUE

Quand on fait arriver de l'acide cyanhydrique gazeux dans du bichlorure d'étain, on obtient un composé cristallin blanc, volatil et fumant à l'air; sa formule paraît être $SnCl^2, HCy$.

§ 113. — CHLOROPHOSPHURE DÉTAIN ($PhCl^5, 2\,SnCl^2$)

On obtient cette combinaison en chauffant doucement dans un courant d'acide chlorhydrique, un mélange de chlorosulfure d'étain et de protochlorure de phosphore :

$$2(SnCl^2, 2\,SCl) + PhCl^3 = 2\,SnCl^2, PhCl^5 + 2\,S^2Cl.$$

Il distille dans le récipient une masse pâteuse, jaunâtre, mélange de chlorure de soufre, de perchlorure de phosphore et du composé $2\,SnCl^2, PhCl^5$, tandis qu'il reste dans la cornue un mélange des deux derniers ; on les sépare par distillation, le chlorure de soufre passe vers 139 degrés, celui de phosphore vers 160 degrés, et le sel double entre 200 et 220 degrés.

On peut l'obtenir aussi en faisant agir directement le perchlorure de phosphore sur le bichlorure d'étain.

Quand on chauffe de l'étain avec un excès de perchlorure de phosphore, la réaction s'opère très tranquillement ; il se forme du trichlorure de phosphore et un produit blanc qui se sublime après que tout le perchlorure de phosphore a été chassé, c'est le composé $PhCl^5, 2(SnCl^2)$; on a :

$$3\,PhCl^5 + 2\,Sn = PhCl^5, 2(SnCl^2) + 2\,PhCl^3.$$

Avec un excès d'étain, on n'aurait que du trichlorure de phosphore et du bichlorure d'étain.

Propriétés. — Le chlorophosphure d'étain est un corps solide, d'une odeur particulière et pénétrante ; il se sublime vers 200 degrés en cristaux incolores, très brillants, qui, même dans des vases fermés hermétiquement, se changent

rapidement en une poudre amorphe; il répand à l'air des fumées blanches et attire l'humidité en se transformant en cristaux incolores, transparents, que Casselmann regarde comme un hydrate de chlorophosphure d'étain.

L'eau le décompose avec dégagement de chaleur en donnant une dissolution qui renferme du bichlorure d'étain, de l'acide chlorhydrique et de l'acide phosphorique; si l'on ajoute beaucoup d'eau et qu'on chauffe légèrement, on obtient un précipité gélatineux, contenant de l'acide phosphorique et du bioxyde d'étain.

§ 114. — BICHLORURE D'ÉTAIN ET BIOXYDE D'AZOTE

Le bichlorure d'étain absorbe le bioxyde d'azote en donnant un composé solide, jaune, qui se produit également avec l'acide hypoazotique, et qui contient : $SnCl^2, AzO^2$. C'est une matière jaune, déliquescente, que l'eau détruit avec formation de bioxyde d'azote; la chaleur en dégage des composés oxydés et chlorés de l'azote et laisse un résidu de bioxyde d'étain.

Quand on fait passer des vapeurs d'eau régale desséchées à l'aide de chlorure de calcium, dans du bichlorure d'étain, on obtient des octaèdres brillants, jaune clair, volatils sans décomposition, fumant à l'air, et décomposés par l'eau avec dégagement de bioxyde d'azote. Ces cristaux renferment, d'après Weber, $SnCl^2, 2AzO^2Cl$; d'après Hampe, $3SnCl^2, 4AzO^2Cl$.

§ 115. — BICHLORURE D'ÉTAIN ET AMMONIAQUE ($SnCl^2, 2AzH^3$)

En saturant le bichlorure d'étain avec du gaz ammoniac, on obtient une poudre incolore, que l'on débarrasse par sublimation d'un léger excès du gaz alcalin. Cette matière se volatilise sans altération, surtout dans une atmosphère d'hydrogène; l'eau ne la décompose pas immédiatement, en apparence elle la dissout, mais au bout de quelques jours, ou tout de suite sous l'influence de la chaleur, la dissolution devient gélatineuse; évaporée dans le vide en présence d'acide sulfurique, elle donne un produit sec et cristallisé, que l'on peut sublimer de nouveau sans altération.

Le phosphure d'hydrogène n'agit pas à froid sur ce composé; mais, si l'on chauffe doucement, la matière devient rougeâtre à la surface, perd de l'ammoniaque et se transforme partiellement en une combinaison de phosphure d'hydrogène et de bichlorure d'étain.

§ 116. — BICHLORURE D'ÉTAIN ET PHOSPHURE D'HYDROGÈNE ($SnCl^2, PhH^3$)

Ce composé se produit quand on traite le bichlorure d'étain par de l'hydrogène phosphoré. C'est un corps solide, jaune, qui fume à l'air et en absorbe l'humidité; il se décompose sous l'influence de la chaleur en acide chlorhydrique, phosphore et protochlorure d'étain. L'eau le détruit immédiatement en donnant

du phosphure d'hydrogène et un précipité jaune, que Rose regarde comme du phosphure d'étain (§ 96), tandis que la liqueur retient du chlorure d'étain. Une dissolution d'ammoniaque en dégage du phosphure d'hydrogène spontanément inflammable.

§ 117. — BICHLORURE D'ÉTAIN ET ALCOOL

Le bichlorure d'étain se combine avec l'alcool pour donner le composé $C^4H^6O^2, SnCl^2$, qui se détruit peu à peu en donnant de l'éther chlorhydrique. On le prépare facilement en mélangeant le chlorure et l'alcool anhydres, refroidis tous deux au-dessous de zéro; le liquide qu'on obtient ainsi, évaporé dans le vide en présence d'acide sulfurique et de potasse, donne au bout de quelques jours de petits cristaux prismatiques solubles dans l'alcool anhydre, sans décomposition, ce qui permet de les purifier par une seconde cristallisation dans ce liquide.

§ 118. — BICHLORURE D'ÉTAIN ET ALCOOL AMYLIQUE

Ces deux liquides donnent, quand on les mélange, une masse cristalline, incolore, dont la composition est $C^{10}H^{12}O^2, SnCl^2$; le produit peut être purifié à l'aide de cristallisations dans la benzine, le sulfure de carbone ou le chloroforme. Il se décompose quand on le chauffe, et laisse distiller un liquide jaunâtre qui, outre de l'amylène et des polymères, renferme des cristaux de l'hydrate $SnCl^2, 3HO$. L'eau le détruit également.

§ 119. — BICHLORURE D'ÉTAIN ET ÉTHER ($C^8H^{10}O^2, SnCl^2$)

En mélangeant les deux liquides, ou en faisant arriver les deux vapeurs en contact, on obtient des tables rhomboïdales brillantes, d'une netteté parfaite, et dont la formule est $C^8H^{10}O^2, SnCl^2$. Ces cristaux sont solubles dans l'éther anhydre, et volatils sans décomposition, mais l'eau les décompose.

§ 120. — BICHLORURE D'ÉTAIN ET ÉTHER OXALIQUE [$(C^4H^4)^2 (C^4H^2O^8), 2SnCl^2$]

Si l'on verse peu à peu du bichlorure d'étain dans de l'éther oxalique, il arrive un moment où tout se prend en une masse cristalline formée de petites aiguilles réunies en houppes autour de centres communs. Ces cristaux, qui répondent à la formule $(C^4H^4)^2 (C^4H^2O^8), 2SnCl^2$, sont facilement altérables, l'eau les décompose en régénérant l'éther oxalique.

Le bichlorure d'étain se combine encore à une grande quantité d'autres corps, tels que les *éthers benzoïque, acétique*, les *acides benzoïque, acétique*, l'*esprit de bois*, l'*éther chlorhydrique*, l'*essence d'amandes amères*, le *camphre*,

l'*éthal*, etc. On obtient ces combinaisons en cristaux très beaux, mais qui s'altèrent facilement, même dans le vide.

COMBINAISONS FORMÉES PAR LE BICHLORURE D'ÉTAIN HYDRATÉ

Ce sont des chlorures doubles formés avec les chlorures métalliques, et généralement désignés sous le nom de *chlorostannates;* tous contiennent équivalents égaux de chlorure d'étain et du chlorure métallique.

§ 121. — CHLOROSTANNATE DE SOUDE ($SnCl^2, NaCl, 5HO$)

Pour le préparer, on met dans une capsule de porcelaine trois parties et demie d'une solution de bichlorure d'étain à 70 degrés B., on chauffe au bain de sable, et, quand on arrive à la température d'ébullition, on ajoute deux parties de sel marin pur. Lorsqu'une goutte du liquide prise au bout d'une baguette se solidifie complètement, on décante dans des chaudières de fonte émaillée, tapissées intérieurement avec du papier parchemin; au bout d'une demi-heure tout se prend en une masse cristalline qu'on enlève avec le papier. On obtient ainsi un sel blanc, très soluble dans l'eau, à cassure cristalline, ou bien des petits prismes transparents, très déliquescents; il attire l'humidité de l'air et se transforme lentement en un liquide sirupeux incolore.

On le prépare en grand pour l'industrie, où on l'emploie pour la teinture en rose (*sel pink*) (§ 107); il arrive même fréquemment que le sel d'étain du commerce n'est autre chose que ce composé.

§ 122. — CHLOROSTANNATE DE POTASSE ($KCl, SnCl^2$)

Il se prépare comme le précédent, et cristallise anhydre en très beaux octaèdres réguliers, qui absorbent —1,7 calories en se dissolvant dans l'eau.

Sa chaleur spécifique rapportée au gramme est 0,133.

§ 123. — CHLOROSTANNATE D'AMMONIAQUE ($AzH^4Cl, SnCl^2$)

Il cristallise en octaèdres réguliers, dont tous les angles sont modifiés par les faces du cube, et forme des cristaux volumineux; c'est un sel inaltérable à l'air, qui se dissout à 18 degrés dans trois fois son poids d'eau. La solution concentrée ne se décompose pas quand on la fait bouillir; mais, si elle est étendue, il se dépose de l'hydrate de bioxyde d'étain.

On l'obtient sous la forme d'un précipité blanc cristallin, quand on mélange des solutions concentrées des deux chlorures, et on le fabrique en grand

pour les besoins de l'industrie, qui encore sous le nom de *sel pink (pink, rouge, œillet)* l'emploie comme mordant dans la teinture en rouge (§ 107).

§ 124. — CHLOROSTANNATE DE CÉSIUM ($SnCl^2$, CsCl)

Quand on ajoute du bichlorure d'étain à une solution chlorhydrique de chlorure de césium, on obtient un précipité cristallin dont la composition correspond à celle du chloroplatinate $PtCl^2$, CsCl ; le césium se sépare ainsi nettement des autres métaux alcalins. Le précipité ne se forme que lorsqu'on ajoute à la solution de césium son volume d'acide chlorhydrique ; il est un peu soluble, même dans cet acide très concentré, ce qui ne permet pas de l'employer au dosage du césium, mais il s'y dissout assez peu pour qu'on puisse le faire servir à retirer ce métal des différents lépidolithes.

§ 125. — CHLOROSTANNATE DE CALCIUM ($SnCl^2$, CaCl, 5 HO)

Ce sont des cristaux très déliquescents ; au premier abord on les prendrait pour des cubes, mais ce sont plutôt des rhomboèdres, car la mesure de deux angles supplémentaires donne 84 à 86 degrés pour l'un, et pour l'autre 94 à 96 degrés.

§ 126. — CHLOROSTANNATE DE STRONTIUM (SrCl, $SnCl^2$, 5 HO)

Prismes allongés, cannelés et sans sommets déterminables.

§ 127. — CHLOROSTANNATE DE BARYUM ($SnCl^2$, BaCl, 5 HO)

Petits prismes de forme indéterminable.

§ 128. — CHLOROSTANNATE DE MAGNÉSIUM ($SnCl^2$, MgCl, 5 HO)

Cristaux très déliquescents, ce qui en rend la mesure fort difficile ; ce sont des rhomboèdres de 125 degrés, à 1 ou 2 degrés près.

Les chlorostannates de *nickel*, de *cobalt*, de *manganèse*, ont une composition analogue et cristallisent en rhomboèdres de 127 à 128 degrés ; ils sont isomorphes avec les bromoplatinates correspondants.

§ 129. — CHLORURE DOUBLE DE PLATINE ET D'ÉTAIN

Ce sel double est en cristaux jaune clair, brillants, ayant la forme d'un prisme droit à base carrée ; sa composition répond à la formule $SnCl^2$, $PtCl^2$, 12 HO.

COMBINAISONS BROMÉES DE L'ÉTAIN

PROTOBROMURE D'ÉTAIN (SnBr)

§ 130. — PROTOBROMURE D'ÉTAIN ANHYDRE

On l'obtient quand on distille un mélange d'étain en limaille et de bromure de mercure :

$$\underset{26,4}{\text{HgBr}\ \textit{solide}} + \text{Sn} = \underset{31,5}{\text{SnBr}\ \textit{solide}} + 5,1 \text{ calories.}$$

Le protobromure anhydre se volatilise entre 617 et 634 degrés; l'oxygène le décompose, on a en effet :

$$\text{Sn} + \text{Br}\ \textit{liquide} = \text{SnBr}\ \textit{solide} + 31,5 \text{ calories.}$$
$$\text{Sn} + \text{Br}\ \textit{gaz} = \text{SnBr}\ \textit{solide} + 35,5 \text{ calories.}$$
$$\text{SnBr} + \text{O}^2 = \text{SnO}^2 + \text{Br} + 36 \text{ calories environ.}$$

Aussi prend-il feu dans l'oxygène sec, au rouge sombre.

§ 131. — PROTOBROMURE D'ÉTAIN HYDRATÉ

Le protobromure anhydre se dissout dans l'eau en absorbant de la chaleur; vers 15 degrés, on a :

$$\text{SnBr}\ \textit{solide} + \text{Eau en excès} = \text{SnBr}\ \textit{dissous} - 0,8 \text{ calories.}$$

Le protobromure hydraté se produit avec dégagement d'hydrogène quand on traite de l'acide bromhydrique concentré par de l'étain. Il prend aussi naissance dans l'action de l'hydrate de protoxyde d'étain sur l'acide bromhydrique étendu, ou quand on fait agir un réducteur sur une dissolution de bibromure. Il cristallise en prismes hexagonaux, et ses propriétés générales sont les mêmes que celles du protochlorure d'étain hydraté.

BIBROMURE D'ÉTAIN ($SnBr^2$)

§ 132. — BIBROMURE D'ÉTAIN ANHYDRE

Le brome attaque l'étain avec un vif dégagement de lumière et donne du bibromure $SnBr^2$.

On l'obtient aussi en traitant par l'étain une dissolution de brome dans le sulfure de carbone. Cette réaction peut même servir à déceler la présence de petites quantités d'iode dans le brome, car celui-ci entrant le premier en combinaison disparaît complètement en laissant l'iode, dont la présence est manifestée par la couleur violette qu'il donne au sulfure de carbone.

Le bibromure d'étain est un corps solide, incolore, qui fond à 29 degrés et se volatilise facilement. Sa densité est 3,322; sa chaleur latente de fusion, rapportée au gramme, est : — 0,007169.

Ce composé est exothermique, comme le montrent les relations ci-dessous :

$$\left\{\begin{array}{l} Sn + 2Br\ \textit{gaz} = SnBr^2\ \textit{solide} + 57{,}7\ \text{calories.} \\ Sn + 2Br\ \textit{gaz} = SnBr^2\ \textit{liquide} + 58{,}2\ \text{calories.} \end{array}\right.$$

$$\left\{\begin{array}{l} Sn + 2Br\ \textit{liquide} = SnBr^2\ \textit{solide} + 50{,}7\ \text{calories.} \\ Sn + 2Br\ \textit{liquide} = SnBr^2\ \textit{liquide} + 49{,}2\ \text{calories.} \end{array}\right.$$

Le bibromure d'étain ne donne à l'air humide que des traces de fumées blanches ; il se dissout dans l'eau sans élévation notable de température en formant une liqueur acide aux réactifs colorés. On a :

$$Sn + 2Br\ \textit{gaz} = SnBr^2\ \textit{dissous} + 67\ \text{calories.}$$
$$Sn + 2Br\ \textit{liquide} = SnBr^2\ \textit{dissous} + 59\ \text{calories.}$$

Donc, en se dissolvant dans l'eau, $SnBr^2$ dégage + 8,3 calories.

Le bibromure d'étain fond dans l'acide sulfurique chaud, et reste au fond de ce liquide en gouttes huileuses, sans éprouver d'altération sensible ; au contraire, l'acide azotique l'attaque violemment avec un vif dégagement de brome.

L'oxygène le décompose et met le brome en liberté ; on a en effet :

$$SnBr^2\ \textit{solide} + O^2 = SnO^2\ \textit{solide} + Br^2 + 9\ \text{calories environ.}$$

Mais il n'y a pas dégagement de lumière comme avec le protobromure d'étain.

Le bromure d'étain peut se combiner comme le bichlorure aux bromures métalliques ; on connaît le *bromostannate de potasse* $SnBr^2,2KBr$, qui cristallise dans le système cubique et dont la densité est 3,783.

Le bibromure d'étain s'unit à l'*éther* en formant des prismes déliquescents dont la formule est $SnBr^2,C^8H^{10}O^2$, et qui se décomposent facilement en donnant des cristaux de protobromure d'étain.

COMBINAISONS IODÉES DE L'ÉTAIN

PROTOIODURE D'ÉTAIN (SnI)

§ 133. — PROTOIODURE D'ÉTAIN HYDRATÉ

Préparation. — Le protoiodure d'étain s'obtient par la combinaison directe

de l'iode avec l'étain; on met l'iode avec un excès de métal dans l'eau bouillante, et l'on obtient ainsi du protoiodure pur.

On peut aussi attaquer une dissolution concentrée d'acide iodhydrique par de l'étain métallique.

Si l'on verse dans du protochlorure d'étain une solution étendue d'iodure de potassium, la liqueur se remplit au bout de quelques instants de houppes cristallines rouge orangé, plus solubles à chaud qu'à froid, et donnant par le refroidissement de belles aiguilles rouges, à reflets jaunes, de protoiodure d'étain hydraté SnI,2HO. Ces cristaux ne perdent qu'une partie de leur eau après un mois d'exposition dans le vide en présence d'acide sulfurique.

Propriétés. — L'iodure d'étain bien desséché fond sous l'action de la chaleur, et distille à la température de fusion du verre vert, en donnant une masse cristalline rouge vif, qui se réduit en une poudre rouge vermillon. Il se dissout à chaud dans les solutions des chlorures et iodures alcalins en formant des sels doubles; il est un peu soluble dans le sulfure de carbone, la benzine et le chloroforme. Chauffé au contact de l'air, il donne du biiodure qui se volatilise, et un résidu de bioxyde d'étain.

L'eau décompose le protoiodure d'étain en acide iodhydrique et oxyde d'étain qui se sépare en flocons blancs; avec peu d'eau la réaction est incomplète, et l'on obtient tout d'abord un sel soyeux, orangé, qu'une plus grande quantité d'eau détruit à son tour. En décomposant par l'eau froide ou chaude le protoiodure d'étain, et surtout la combinaison qu'il donne avec l'iodure de potassium, on obtient des oxyiodures pulvérulents, orangé ou jaune clair, qu'une grande quantité d'eau décompose entièrement. Personne en admet quatre, auxquels il donne les formules :

3 SnI,SnO   3 SnI,2 SnO   SnI,SnO   SnI,2 SnO.

COMBINAISONS FORMÉES PAR LE PROTOIODURE D'ÉTAIN

Le protoiodure d'étain se combine avec le gaz ammoniac en donnant une poudre blanche dont la composition est $SnI,4AzH^3$.

Quand on traite le protochlorure d'étain anhydre par le chlorure d'iode, on obtient des prismes brillants, jaune orangé, auxquels Kane attribue la formule $SnCl^2,SnI$.

Le protoiodure d'étain se combine avec les iodures métalliques, pour donner un certain nombre de sels doubles.

§ 134. — IODURE DOUBLE D'ÉTAIN ET DE POTASSIUM [2(SnI)KI,3HO]

Il se produit quand on verse une solution concentrée d'iodure de potassium dans du protochlorure d'étain ; la liqueur se prend immédiatement en masse,

grâce à la formation d'aiguilles soyeuses d'un beau jaune de soufre. Séchées sur du papier à la température ordinaire, elles renferment 9 équivalents d'eau, dont elles laissent dégager 6, quand on les expose dans le vide sur l'acide sulfurique, ou quand on les chauffe à 110 degrés.

Ce composé se dissout dans l'alcool, plus à chaud qu'à froid, et par le refroidissement il se dépose en belles aiguilles, qui en séchant se colorent toujours un peu par de l'iode mis à nu ; on les obtient plus pures en les faisant cristalliser dans l'eau; chauffées entre 140 et 150 degrés elles se décomposent et perdent de l'acide iodhydrique.

§ 135. — IODURE DOUBLE D'ÉTAIN ET DE SODIUM [2(SnI)NaI,3HO]

Ce sel, très soluble, ne peut s'obtenir qu'en dissolvant des cristaux d'iodure de sodium dans une solution concentrée de protochlorure d'étain ; la combinaison s'opère après quelques instants d'agitation, et au bout de plusieurs heures de repos le protoiodure d'étain formé en excès, se précipite. Il se dépose alors dans la liqueur de beaux cristaux légèrement jaunes, d'iodure double, semblables au sel de potasse, et comme lui décomposables par l'eau.

§ 136. — IODURE DOUBLE D'ÉTAIN ET D'AMMONIUM [2(SnI),AzH^4I,3HO]

On obtient ce sel double en mélangeant des solutions concentrées de protochlorure d'étain et d'iodure d'ammonium. Il ressemble tout à fait au sel de potasse, et l'eau le décompose comme lui, avec dépôt rouge de protoiodure d'étain.

§ 137. — IODURE DOUBLE D'ÉTAIN ET DE STRONTIUM [2(SnI)SrI]

Sel très soluble qu'on ne peut obtenir qu'avec une dissolution saturée d'iodure de strontium, dans laquelle on dissout du protoiodure d'étain.

Avec l'iodure de baryum, on obtient une combinaison analogue : 2(SnI)BaI.

BIIODURE D'ÉTAIN (SnI^2)

§ 138. — BIIODURE D'ÉTAIN ANHYDRE

Préparation. — Le biiodure d'étain peut être obtenu directement par l'action de l'étain sur l'iode : On met équivalents égaux des deux corps dans un tube scellé pour éviter la perte d'iode qu'occasionnerait la violence de la réaction. Celle-ci commence vers 50 degrés avec dégagement de lumière, tout fond, et après

refroidissement on trouve dans le tube un culot d'étain en excès, et un corps rouge très fusible et volatil, qui est le biiodure SnI^2.

En faisant agir de l'iode sur un excès d'étain au sein de sulfure de carbone, et n'ajoutant l'iode que par très petites quantités, on modère à volonté l'élévation de température; on n'obtient jamais ainsi que du biiodure d'étain, qui se dissout dans le sulfure de carbone, et qui cristallise quand on évapore ce liquide.

Propriétés. — Le biiodure d'étain est un corps rouge orangé, que l'on peut obtenir cristallisé en octaèdres très nets, par voie de fusion. L'évaporation d'une solution de ce corps dans le sulfure de carbone le laisse en cristaux appartenant au même système, mais toujours modifiés par des facettes; il se dépose en croûtes cristallines rouge orangé quand on évapore à l'air sa solution dans un excès d'acide iodhydrique. Enfin il se précipite sous la forme de très petits cristaux lorsqu'on mélange deux solutions concentrées, l'une de bichlorure d'étain, l'autre d'iodure de potassium.

Le biiodure fond à 146 degrés en émettant des vapeurs jaunes, et comme ces dernières sont très denses, il faut, pour le faire distiller, une température supérieure à celle de l'ébullition du mercure; mais le réservoir du thermomètre étant placé aussi près que possible de la surface en ébullition, on observe que la colonne de mercure se maintient à 295 degrés. La vapeur se condense sur les corps froids en belles aiguilles rouge orangé, ressemblant par leur forme à celles du chlorhydrate d'ammoniaque sublimé.

Il se dissout avec une grande facilité dans le sulfure de carbone, le chloroforme, la benzine, l'éther et l'alcool anhydres, et il paraît contracter avec ces trois derniers des combinaisons analogues à celles que donne le bichlorure d'étain. L'eau le décompose en bioxyde d'étain et acide iodhydrique.

On ne connaît pas de combinaisons du biiodure d'étain avec les iodures métalliques, comparables aux chlorostannates.

COMBINAISONS FORMÉES PAR LE BIIODURE D'ÉTAIN

§ 139. — BIIODURE D'ÉTAIN ET GAZ AMMONIAC

Le biiodure d'étain s'unit aisément avec le gaz ammoniac, et donne des composés que l'on obtient en faisant agir le gaz alcalin sur une solution d'iodure d'étain dans le sulfure de carbone, ou l'éther anhydre. Ils sont volatils, et l'eau les décompose en ammoniaque, iodure d'ammonium et bioxyde d'étain. Personne a obtenu trois combinaisons différentes: $SnI^2,2AzH^3$, et $SnI^2,3AzH^3$ qui sont blanches; $2(SnI^2),3AzH^3$ qui est jaune.

§ 140. — IODOSULFURE D'ÉTAIN (SnS^2I^2)

Quand on chauffe lentement, à l'abri du contact de l'air, un mélange de

2 équivalents d'iode avec 1 de bisulfure d'étain, on voit la masse se liquéfier, puis ensuite elle dégage des vapeurs qui se condensent en un sublimé cristallin rouge, de la couleur de l'oxyde de mercure; c'est de l'iodosulfure d'étain SnS^2I^2. Il se dissout facilement dans le sulfure de carbone et le chloroforme; l'évaporation de ces liqueurs l'abandonne en beaux cristaux rouge foncé, que l'eau décompose avec formation d'acide iodhydrique, et dépôt d'un mélange de soufre et d'oxyde d'étain.

L'iode dissous dans le sulfure de carbone n'attaquant le bisulfure d'étain ni à chaud ni à froid, l'iodosulfure ne peut être obtenu dans ces circonstances.

En agissant sur du biséléniure d'étain, l'iode ne donne pas d'iodoséléniure; il se forme du biiodure d'étain et un dépôt de sélénium: $SnSe^2 + I^2 = SnI^2 + 2Se$.

Le brome se comporte d'une manière analogue.

COMBINAISONS CYANURÉES DE L'ÉTAIN

§ 141. — CYANURES D'ÉTAIN

On ne connaît pas de cyanure d'étain à l'état de liberté; quand on ajoute un sel de protoxyde d'étain à du cyanure de potassium, on obtient un précipité d'hydrate de protoxyde d'étain, et il ne reste que très peu d'étain en dissolution dans le cyanure.

D'après Wyrouboff, le ferrocyanure de potassium donne dans le protochlorure d'étain un précipité blanc $FeSn^2Cy^3,2HO = 2SnCy,FeCy,2HO$; avec le même chlorure et du ferricyanure de potassium, il se forme un précipité blanc bleuâtre dont la composition constante est $Fe^2Sn^3Cy^6,6HO = 3SnCy,Fe^2Cy^3,6HO$. Ces composés, insolubles dans les acides, se dissolvent au contraire dans l'ammoniaque.

COMBINAISONS FLUORÉES DE L'ÉTAIN

PROTOFLUORURE D'ÉTAIN (SnFl)

§ 142. — FLUORURE NEUTRE

Le protofluorure d'étain se prépare en saturant de l'acide fluorhydrique pur par de l'hydrate de protoxyde d'étain, ou bien en dissolvant de l'étain à chaud

dans de l'acide fluorhydrique. Il cristallise très facilement en prismes rhomboïdaux obliques blancs, brillants et minces, qui présentent l'aspect de tables rhomboïdales assez aiguës, tronquées sur les arêtes et sur les angles aigus par un grand nombre de faces ; la face dominante est la base du prisme, dont l'angle plan est de 40° 22'. Les cristaux, dont l'éclat est très vif, sont inaltérables à l'air.

§ 143. — FLUORHYDRATE DE FLUORURE D'ÉTAIN

Si, au lieu d'employer un excès d'hydrate de protoxyde d'étain, on dissout celui-ci dans un excès d'acide fluorhydrique, l'évaporation de la liqueur acide donne du fluorhydrate de fluorure d'étain, SnFl,HFl.

BIFLUORURE D'ÉTAIN ($SnFl^2$)

On ne l'a pas obtenu cristallisé, et sa dissolution se coagule par la chaleur, mais il se combine avec les fluorures métalliques pour donner des combinaisons, parfaitement cristallisées, analogues aux chlorostannates, et isomorphes avec les fluosilicates correspondants. Ces sels ont été étudiés par M. Marignac.

COMBINAISONS FORMÉES PAR LE BIFLUORURE D'ÉTAIN

§ 144. — FLUOSTANNATES D'AMMONIAQUE

Fluostannate neutre ($AzH^4Fl,SnFl^2$). — Le meilleur moyen de l'obtenir consiste en la précipitation des fluostannates de plomb ou d'argent, par le sulfate ou par le chlorhydrate d'ammoniaque. Il cristallise en rhomboèdres de 107° 40' ; les cristaux sont généralement peu nets, et les plus simples, ordinairement maclés suivant une face du rhomboèdre primitif, portent en outre les faces du prisme hexagonal. Le plus souvent les cristaux sont très minces, et deux de ces lames hémitropes sont réunies et entre-croisées de telle sorte, que leurs surfaces se courbant un peu leur donnent une forme lenticulaire.

Ce sel ne se décompose pas quand on le chauffe à 100 degrés.

Fluostannate acide ($SnFl^2,2AzH^4Fl$). — On le prépare en ajoutant de l'ammoniaque et de l'acide fluorhydrique à une dissolution du sel précédent ; il cristallise très nettement en prismes droits à base rhombe de 96° 6', et dont la densité est 2,887. Il laisse dégager, déjà avant 100 degrés, des vapeurs de fluorhydrate d'ammoniaque.

§ 145. — FLUOSTANNATES DE POTASSE

Fluostannate neutre ($KFl,SnFl^2,HO$). — Ce sel peut se présenter sous deux formes très différentes : tantôt la solution concentrée à chaud se prend par le refroidissement en une masse presque gélatineuse, formée de lamelles excessivement minces, entre lesquelles l'eau mère reste emprisonnée, et qui, après expression entre des feuilles de papier, laisse une masse nacrée, lamellaire, douce au toucher comme du talc; tantôt on obtient des octaèdres grenus, durs, très brillants. Ces deux formes présentent une notable différence de solubilité, les lamelles se dissolvent dans 23 fois leur poids d'eau bouillante et dans 15 à 16 fois leur poids d'eau à 18 degrés; les octaèdres au contraire se dissolvent dans 3 parties d'eau à 100 degrés et dans 27 à 18 degrés.

Les octaèdres sont parfaitement stables; ils se reproduisent toujours, lorsque le sel a été bouilli dans l'eau, évaporé à sec ou même calciné faiblement; mais si l'on ajoute à la dissolution une goutte de potasse caustique qui donne un faible précipité disparaissant par l'agitation, on n'obtient plus alors après concentration que le sel en lamelles.

Le sel lamellaire est moins stable; on peut le faire recristalliser dans l'eau bouillante sans qu'il change de forme, mais le plus souvent il suffit de le faire digérer à une douce chaleur avec une quantité d'eau insuffisante pour le dissoudre, pour le voir se transformer en octaèdres; dans ce cas la cristallisation donne jusqu'à la dernière goutte des octaèdres très nets. La transformation des lamelles en octaèdres est toujours déterminée par l'addition d'une goutte d'acide fluorhydrique à la liqueur.

Les cristaux octaédriques sont des octaèdres rhomboïdaux droits, très nets, brillants et sans modification; parfois cependant, la base est développée de manière à donner aux cristaux une apparence tabulaire, avec des troncatures sur les arêtes culminantes de l'octaèdre.

On prépare le fluostannate de potasse en neutralisant une solution de stannate de potasse par de l'acide fluorhydrique; le sel cristallise par évaporation, mais il ne se dépose jamais anhydre, même à température élevée. Il perd son eau à 100 degrés, et fond au rouge vif en laissant dégager de l'acide fluorhydrique.

Fluostannate acide ($3KFl,HFl,2SnFl^2$). — Il s'obtient comme le précédent, mais en présence d'un excès d'acide fluorhydrique; ses cristaux prismatiques, très déliés, presque aciculaires, et très nets, dérivent d'un prisme rhomboïdal oblique, dans lequel $m : m = 115°52'$, et $p : m = 93°,6$. — C'est le prisme primitif, tronqué latéralement par des facettes, et terminé par un biseau sur les arêtes inférieures.

Quand on le chauffe à 100 degrés, ce fluostannate dégage une odeur acide, tout en ne perdant qu'une fraction insignifiante de son poids; entre 250 et 300 degrés il perd un équivalent d'acide fluorhydrique.

§ 146. — FLUOSTANNATE DE SOUDE ($NaFl,SnFl^2$)

Il cristallise lors du refroidissement lent, ou de l'évaporation spontanée des liqueurs neutres ou acides qu'on obtient en saturant le stannate de soude par l'acide fluorhydrique, mais il n'est jamais déterminable. Il affecte la forme de croûtes grenues ou mamelonnées, hérissées de pointements cristallisés dont il n'est pas possible de discerner la forme. Ce composé, qui est anhydre, ne perd aucune fraction de son poids quand on le porte au rouge ; il se dissout dans 18 à 19 parties d'eau à 20 degrés.

§ 147. — FLUOSTANNATE DE LITHINE ($LiFl, SnFl^2,2HO$)

Il se dépose en croûtes cristallines ou en cristaux microscopiques indéterminables; quelquefois les cristaux sont mieux formés, assez éclatants, mais toujours très petits et maclés d'une façon compliquée. Ils dérivent probablement d'un prisme rhomboïdal oblique.

§ 148. — FLUOSTANNATE DE BARYTE ($BaFl,SnFl^2$)

On peut l'obtenir comme les précédents en traitant le stannate de baryte par l'acide fluorhydrique, mais on n'a qu'un faible rendement, et il se produit surtout du fluorure de baryum insoluble; aussi vaut-il mieux décomposer le fluostannate de zinc, qui est très soluble, par du chlorure de baryum. S'il cristallise lentement par évaporation spontanée, on l'obtient en lamelles renfermant de l'eau; quand il se dépose à une température voisine de 100 degrés, il est anhydre, mais en cristaux microscopiques indéterminables.

Le sel hydraté retient 3 équivalents d'eau. Ce sont des lamelles rectangulaires ou octogones, très minces et très éclatantes; elles dérivent d'un prisme rhomboïdal oblique dont l'angle plan de la base est de 106° 26′ et pour lequel on a :

$$m : m = 108°,30' \qquad p : m = 102°,31'.$$

Le prisme primitif est toujours modifié par des facettes sur les arêtes postérieures de la base, sur les angles antérieurs, postérieurs, et sur les angles latéraux.

Le sel hydraté perd son eau à 100 degrés, et une fois sec il ne se redissout que dans une très grande quantité d'eau, et à la suite d'une ébullition prolongée; la concentration de la liqueur ainsi obtenue reproduit les lamelles de $SnFl^2,BaCl,3HO$ qui se dissolvent dans 18 parties d'eau à 18 degrés.

§ 149. — FLUOSTANNATE DE STRONTIANE ($SrFl,SnFl^2,2HO$)

Très petits cristaux dérivant d'un prisme rhomboïdal oblique; ils se dissolvent

dans 5 fois et demie leur poids d'eau à 18 degrés et ne perdent aucune partie de leur poids à 100 degrés; si on les chauffe davantage, l'eau s'échappe en entraînant de l'acide fluorhydrique avec elle, et finalement il reste un mélange de bioxyde d'étain et de fluorure de strontium.

§ 150. — FLUOSTANNATE DE CHAUX ($CaFl,SnFl^2,2HO$)

Cristaux très petits et peu nets, dérivant également d'un prisme rhomboïdal oblique; ils se comportent comme les précédents sous l'influence de la chaleur.

§ 151. — FLUOSTANNATE DE MAGNÉSIE ($MgFl,SnFl^2,6HO$)

Les cristaux sont inaltérables à l'air. Leur forme est celle de prismes hexagonaux raccourcis, terminés par un rhomboèdre de 127 degrés; ils ont l'aspect général de dodécaèdres rhomboïdaux à faces inégales et légèrement courbes.

§ 152. — FLUOSTANNATE DE PLOMB ($PbFl,SnFl^2,3HO$)

Il cristallise en lamelles très minces douées d'un éclat nacré, et très semblables à celles de fluostannate de baryte. Les cristaux dérivent d'un prisme rhomboïdal oblique dont l'angle plan de la base est égal à 106° 22′, et pour lequel :

$$M : m = 108°6 \qquad p : m = 101°32.$$

Ils sont striés surtout sur la base, et difficiles à obtenir nets à cause de la tendance que la dissolution présente à se sursaturer pour se prendre ensuite en une masse mamelonnée. Chaque fois qu'on essaye de redissoudre les cristaux, ils laissent un dépôt insoluble de fluorure de plomb, retenant un peu de fluorure d'étain; on ne peut d'ailleurs en empêcher la formation en ajoutan à la liqueur de l'acide fluorhydrique, car celui-ci décompose la solution de fluostannate en donnant un abondant précipité de fluorure de plomb.

§ 153. — FLUOSTANNATE DE MANGANÈSE ($MnFl,SnFl^2,6HO$)

Prismes hexagonaux réguliers assez allongés, terminés par un rhomboèdre de 127° 22′. Les cristaux rose pâle, très nets et très éclatants, se ternissent par une longue exposition au contact de l'air.

§ 154. — FLUOSTANNATE DE ZINC ($ZnFl,SnFl^2,6HO$)

Prismes hexagonaux réguliers, généralement allongés, et terminés par un

rhomboèdre non basé, mais présentant quelquefois des modifications dues à un rhomboèdre inverse. Sous l'influence de la chaleur ils perdent de l'eau et de l'acide fluorhydrique, et laissent un mélange d'oxyde de zinc et de bioxyde d'étain.

§ 155. — FLUOSTANNATE DE CADMIUM ($CdFl,SnFl^2,6HO$)

Prismes hexagonaux réguliers terminés par un rhomboèdre de 127 degrés environ; les cristaux sont ordinairement allongés, et trois faces alternatives du prisme sont toujours bien plus développées que les trois intermédiaires, ce qui donne au cristal l'apparence d'un prisme triangulaire.

§ 156. — FLUOSTANNATE DE NICKEL ($NiFl,SnFl^2,6HO$)

Prismes hexagonaux réguliers, terminés par un rhomboèdre de 127° 30'. Trois faces du prisme dominent constamment, les trois autres manquent quelquefois tout à fait, d'où pour les cristaux l'apparence de prismes triangulaires.

§ 157. — FLUOSTANNATE DE CUIVRE ($CuFl,SnFl^2,4HO$)

Cristaux prismatiques, allongés, dérivant d'un prisme rhomboïdal oblique; ils sont d'un beau bleu, assez éclatants, et inaltérables à l'air. On peut les chauffer à 100 degrés sans les décomposer, mais à une température plus élevée ils perdent de l'eau et de l'acide fluorhydrique.

§ 158. — FLUOSTANNATE D'ARGENT ($AgFl,SnFl^2,4HO$)

Prismes quadrangulaires terminés par des pyramides à quatre pans. Sur les arêtes des bases, l'angle du prisme est droit ou très voisin de 90 degrés; les faces de la pyramide paraissent également inclinées les unes sur les autres d'un angle de 127 à 130 degrés; il se peut que la forme primitive soit un prisme rhomboïdal, droit ou oblique. Ces cristaux, très déliquescents, fondent bien au-dessous de 100 degrés, et en même temps ils perdent de l'eau et de l'acide fluorhydrique.

COMBINAISONS ORGANIQUES DE L'ÉTAIN

L'étain est susceptible de s'associer au carbone et à l'hydrogène pour former des radicaux organo-métalliques, capables de jouer dans leurs réactions un rôle

tout à fait analogue à celui de l'étain lui-même; toutefois, tandis que les uns sont susceptibles de s'unir directement à un grand nombre de corps tels que le chlore, le brome, etc..., l'oxygène, etc..., d'autres ne peuvent plus être modifiés par voie d'addition, mais seulement par voie de substitution. Les premiers se comportent comme de véritables métaux composés, toutes les fois que l'on ne fait pas agir sur eux des influences, telles que la chaleur rouge ou les oxydants très énergiques, capables de détruire le système et d'en séparer les éléments; le rôle des seconds est différent.

L'étain donne en général, avec un groupement déterminé, trois combinaisons différentes :

$$Sn(C^{2n}H^{2n+1})$$
$$Sn^2(C^{2n}H^{2n+1})^3$$
$$Sn(C^{2n}H^{2n+1})^2.$$

Ainsi, par exemple, on peut obtenir avec le groupement C^4H^5 :

Le *stannéthyle* $Sn(C^4H^5)$, ou *standiéthyle* $Sn^2(C^4H^5)^2$;
Le *sesquistannéthyle* $Sn^2(C^4H^5)^3$, ou *stantriéthyle;*
Le *distannéthyle* $Sn(C^4H^5)^2$, ou *stantétréthyle* $Sn^2(C^4H^5)^4$.

COMBINAISONS DE LA FORME $Sn(C^{2n}H^{2n+1})$

Elles possèdent quelques caractères généraux : toutes se comportent comme des métaux véritables, susceptibles de s'unir à l'oxygène, au chlore, au brome, etc. Leurs oxydes sont insolubles dans l'eau, et affectent l'apparence de poudre blanche, amorphe, soluble dans les acides en donnant des sels cristallisés, et inodores. On connaît un certain nombre de ces composés.

STANNÉTHYLE ET SES COMPOSÉS

§ 159. — STANNÉTHYLE $[Sn(C^4H^5)]$, OU STANDIÉTHYLE $[Sn^2(C^4H^5)^2]$

Préparation. — Le stannéthyle peut être obtenu à l'aide de plusieurs procédés : 1° En faisant agir sur l'iodure d'éthyle un alliage de 1 partie de sodium pour 4 à 6 d'étain : on introduit celui-ci finement pulvérisé dans une cornue de verre dont le col s'engage dans un récipient tubulé qu'on peut refroidir avec de l'eau, puis on verse sur l'alliage assez d'iodure d'éthyle pour former une bouillie claire; une vive réaction s'établit aussitôt, l'excès d'iodure d'éthyle se dégage et se condense dans le récipient, tandis qu'il reste dans

la cornue une poudre sèche possédant une forte odeur. On met cette dernière avec un peu d'iodure d'éthyle dans des tubes épais qu'on scelle à la lampe, puis qu'on chauffe douze heures à 120 degrés.

Quand on ouvre les tubes, ils laissent échapper des gaz carburés, et retiennent une matière noire, légèrement verdâtre, qu'on fait tomber aussitôt dans des flacons pleins d'éther rectifié; on laisse digérer vingt-quatre heures, et on filtre dans un flacon rempli d'acide carbonique; on obtient de la sorte un liquide jaunâtre qui, abandonné dans un flacon bouché, dépose des flocons blanc jaune qu'on sépare par le filtre; la liqueur évaporée au huitième, est alors additionnée de la moitié de son volume d'alcool, puis on continue l'évaporation et on voit bientôt se séparer une huile jaunâtre très limpide, que surnage une autre huile incolore, légèrement visqueuse; laissons de côté pour l'instant la première (sesquistannéthyle).

Le liquide incolore et visqueux qui surnage, est concentré au bain-marie jusqu'à réduire son volume de moitié environ, puis on lui ajoute le double de son volume d'eau. On détermine ainsi la séparation d'un liquide faiblement coloré, peu fluide, et présentant l'aspect d'une huile grasse; il devient absolument transparent, quand après l'avoir chauffé quelques heures au bain-marie, on le maintient dans le vide sec; c'est le stannéthyle, $Sn(C^4H^5)$.

2° On traite par du zinc le chlorure de stannéthyle. Si l'on plonge une lame de zinc dans une solution de ce sel, on la voit se couvrir rapidement, surtout quand on opère à chaud, de grosses gouttes huileuses, qui se rassemblent bientôt au fond du vase et qu'il suffit de laver à l'eau puis de sécher sur du chlorure de calcium. La réaction est très simple:

$$Sn(C^4H^5)Cl + Zn = ZnCl + Sn(C^4H^5).$$

3° On obtient facilement le stannéthyle en faisant agir le zinc éthyle sur du protochlorure d'étain coulé en plaques et concassé. On refroidit la cornue dans laquelle se fait l'opération pour éviter une action trop vive, et on arrête celle-ci quand une goutte du mélange prise au bout d'une baguette de verre ne fume plus à l'air. On distille alors et on verse dans l'eau le produit condensé, il se sépare une huile dense qu'il n'y a plus qu'à laver à l'eau et à sécher sur du chlorure de calcium:

$$(C^4H^5)Zn + SnCl = ZnCl + Sn(C^4H^5).$$

Propriétés. — Le stannéthyle est une huile transparente, douée d'une odeur irritante qui rappelle le moisi; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il bout à 150 degrés, mais en même temps il se décompose en étain métallique et en un liquide incolore, qui est du *distannéthyle;* il ne se solidifie pas à — 12 degrés; sa densité à 15 degrés est 1,558. Il se combine directement avec le chlore, le brome, l'iode ou avec leurs hydracides, pour former des composés analogues aux protochlorure, protobromure, protoiodure d'étain. L'aluminium, le sodium, le magnésium sont sans action sur lui, même à 180 degrés; l'ammoniaque, l'oxyde de carbone, l'acide carbonique, le cyano-

gène, le protoxyde d'azote, l'acide sulfhydrique ne l'attaquent pas à la température ordinaire ; enfin il attire rapidement l'oxygène de l'air en donnant une poudre blanche : l'oxyde de stannéthyle.

§ 160. — OXYDE DE STANNÉTHYLE [$Sn(C^4H^5)O$]

Il se sépare, sous la forme d'une poudre blanche, quand on évapore à l'air une solution éthérée de stannéthyle.

Pour l'avoir parfaitement pur, on verse une solution alcoolique d'iodure de stannéthyle dans une solution aqueuse d'ammoniaque mélangée de son volume d'alcool ; il se forme un précipité gélatineux qu'on lave successivement à l'eau chaude, puis à l'alcool bouillant, et qu'on dessèche ensuite au bain-marie, et enfin dans le vide sec.

L'oxyde de stannéthyle est une poudre blanche, insipide, inodore, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; il se dissout facilement dans les acides en donnant des sels, le plus souvent bien cristallisés. Chauffé à l'air, il s'enflamme et brûle avec une flamme claire, en répandant d'épaisses fumées de bioxyde d'étain.

Les solutions alcalines étendues ne le dissolvent pas, et sont sans action sur lui, mais quand on le distille avec un excès de potasse caustique, il se dédouble en stannate de potasse et en un produit très volatil qu'on peut condenser dans un récipient refroidi où il se dépose en beaux prismes incolores ; c'est de l'oxyde de sesquistannéthyle :

$$3Sn(C^4H^5)O + KO = SnO^2,KO + Sn^2(C^4H^5)^3O.$$

§ 161. — SULFURE DE STANNÉTHYLE [$Sn(C^4H^5)S$]

Il se précipite quand on traite par un courant d'hydrogène sulfuré un sel d'oxyde de stannéthyle, en solution acide. Il se produit encore par l'action d'un courant de ce gaz sur une solution alcoolique d'iodure de stannéthyle, et dans ce cas il se dépose en gouttelettes huileuses qui se solidifient lentement. C'est une poudre blanche, amorphe, d'une odeur âcre et repoussante de raifort pourri ; elle est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et les acides étendus, ainsi que dans l'ammoniaque ; les alcalis et les sulfures alcalins le dissolvent, mais les acides étendus que l'on ajoute à ces liqueurs le précipitent inaltéré.

§ 162. — CHLORURE DE STANNÉTHYLE [$Sn(C^4H^5)Cl$]

On peut l'obtenir en abandonnant à l'évaporation spontanée une solution d'oxyde de stannéthyle dans de l'acide chlorhydrique additionné d'alcool. On peut aussi traiter cet oxyde par du perchlorure de phosphore, en chauffant doucement ; il passe dans le récipient un mélange de cristaux et d'oxychlorure de phosphore que l'on traite par l'eau ; celle-ci n'attaque pas les cristaux qu'il

suffit de laver à l'eau froide, de sécher dans du papier et de faire recristalliser dans l'alcool :

$$2[Sn(C^4H^5)O] + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + 2[Sn(C^4H^5)Cl].$$

Le chlorure de stannéthyle se présente tantôt sous la forme de longues aiguilles satinées, tantôt sous celle de prismes ou de tables incolores. Il fond à 60 degrés (Cahours), ou à 85 degrés (Ladenburg), puis bout à 220 degrés sans s'altérer, les vapeurs se subliment en aiguilles déliées d'une blancheur éclatante; il est peu soluble dans l'eau froide, davantage dans l'eau bouillante, et bien plus dans l'alcool et l'éther. Sa densité de vapeur, qui est 8,618, correspond à deux volumes pour la formule $Sn(C^4H^5)Cl$.

§ 163. — OXYCHLORURE DE STANNÉTHYLE $[Sn(C^4H^5)Cl, Sn(C^4H^5)O]$

Il s'obtient en additionnant d'ammoniaque jusqu'à l'apparition d'un trouble persistant, une solution alcoolique de chlorure de stannéthyle. On peut le préparer encore en sursaturant d'ammoniaque les trois quarts d'une solution alcoolique de chlorure, filtrant, lavant le précipité et le remettant en digestion avec le dernier quart de la liqueur qui fournit alors par évaporation des cristaux aciculaires; ils sont peu solubles dans l'eau, se dissolvent mieux dans l'alcool ou l'éther; l'acide chlorhydrique les transforme en chlorure de stannéthyle.

§ 164. — BROMURE DE STANNÉTHYLE $[Sn(C^4H^5)Br]$

On l'obtient : 1° en dissolvant l'oxyde de stannéthyle dans de l'acide bromhydrique et évaporant;

2° En traitant le sesquistannéthyle par un excès de brome, et distillant le produit de la réaction; il se volatilise d'abord du bromure de sesquistannéthyle (§ 212), et les dernières portions qui passent se solidifient par refroidissement en aiguilles déliées; on purifie celles-ci par expression entre des feuilles de papier, et on les fait recristalliser dans l'alcool;

3° En attaquant l'éther bromhydrique, en vase clos et à 150 degrés, par l'étain; au bout de trente heures de chauffe les tubes contiennent un liquide verdâtre, au milieu duquel se trouvent des cristaux de bromure de stannéthyle.

Ce bromure est en belles aiguilles blanches, facilement fusibles, inodores ou ne présentant qu'une odeur faiblement camphrée; il distille entre 232 et 233 degrés, et se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa densité de vapeur, 11,640, correspond à 2 volumes.

§ 165. — IODURE DE STANNÉTHYLE $[Sn(C^4H^5)I]$

Préparation. — Il se forme dans un certain nombre de circonstances :

1° Quand on attaque par l'iodure d'éthyle un alliage de sodium et d'étain contenant de 2 à 18 centièmes de sodium, en opérant comme il a été dit à propos de la préparation du stannéthyle (§ 159). L'action est plus ou moins rapide suivant que l'alliage est plus ou moins riche en métal alcalin, et l'on obtient un mélange de cristaux d'iodure de stannéthyle avec une huile volatile à odeur âcre de moutarde, que nous retrouverons plus loin (*iodure de sesquistannéthyle*, § 213), et dont la proportion augmente en même temps que celle de sodium dans l'alliage. Quel que soit l'alliage employé, on traite par l'éther rectifié la masse que renferment les tubes, on filtre, et on évapore au bain-marie, après avoir ajouté préalablement au liquide éthéré 1/6 à 1/8 de son volume d'alcool; il se sépare, quand tout l'éther est évaporé, une huile à peine colorée douée d'une odeur insupportable de raifort (iodure de sesquistannéthyle impur, § 213), et elle est surnagée par une matière visqueuse, jaune orangé, dans laquelle on distingue quelques aiguilles; cette matière reprise par l'alcool bouillant dépose par évaporation des prismes d'iodure de stannéthyle. Il y a tout intérêt, pour obtenir cette substance, à opérer avec l'alliage à 2 centièmes de sodium, qui ne donne que des traces de l'huile à odeur piquante.

2° Quand on chauffe au bain d'huile et en tubes scellés vers 160 à 180 degrés un mélange de limaille d'étain et d'éther iodhydrique, on voit le liquide diminuer peu à peu, et, au bout de vingt-quatre heures, toute la masse se solidifie par refroidissement en une matière formée de grands cristaux. En reprenant par l'alcool concentré, ceux-ci se dissolvent et laissent un mélange d'étain en excès et d'iodure d'étain; la liqueur filtrée, évaporée lentement, abandonne de belles aiguilles brillantes, possédant une forte odeur de rave, et colorées faiblement en jaune par suite d'une faible décomposition partielle effectuée sous l'influence de la lumière. Ces cristaux exprimés dans du papier, donnent, par une nouvelle cristallisation dans l'alcool, des aiguilles incolores et à peu près inodores d'iodure de stannéthyle.

On a :

$$3(C^4H^5I) + 3Sn = Sn(C^4H^5)I + C^4H^6 + C^4H^4 + 2SnI.$$

La même réaction a lieu sous l'influence de la lumière, le mélange d'étain et d'éther iodhydrique s'altère peu à peu, et bientôt la liqueur éthérée finit par se prendre en une masse cristalline presque incolore; il suffit de la traiter par l'alcool bouillant qui laisse un faible résidu d'iodure d'étain, et l'évaporation de la liqueur filtrée donne de beaux cristaux d'iodure. On doit prendre la précaution de plonger les tubes dans un bain d'eau, ou dans une solution de sulfate de cuivre, pour éviter une trop forte élévation de température, et alors la réaction est terminée en quelques jours; il faut plusieurs semaines et même plusieurs mois quand on opère à la lumière diffuse.

3° En ajoutant de l'iode à une solution éthérée de stannéthyle, les cristaux d'iodure se séparent par l'évaporation de la liqueur.

Propriétés. — L'iodure de stannéthyle se dépose de ses solutions alcooliques

ou éthérées en beaux prismes droits à base rectangle, qui atteignent jusqu'à 6 à 8 centimètres de longueur; ces cristaux souvent incolores, quelquefois colorés en jaune paille, fondent à 42 degrés; ils se volatilisent à 245 degrés en éprouvant une décomposition partielle, il se dégage un gaz et il se forme du biiodure d'étain ; toutefois la quantité d'iodure ainsi décomposée est faible, sauf quand on surchauffe la vapeur ; le gaz qui se produit est un mélange à parties égales d'éthylène et d'hydrure d'éthylène, dont la moitié environ est absorbable par le brome avec formation de bibromure d'éthylène.

L'iodure de stannéthyle se dissout peu dans l'eau froide, il est plus soluble à l'ébullition, mais la liqueur bouillante se décompose, en donnant de l'oxyde de stannéthyle et de l'acide iodhydrique qui se dégage ; il se dissout bien dans l'alcool et dans l'éther ; ses solutions alcooliques sont décomposées par les sels d'argent avec dépôt d'iodure d'argent et formation d'un sel de stannéthyle. Ses dissolutions se comportent vis-à-vis les sels de plomb, d'argent, de mercure, etc., tout à fait comme l'iodure de potassium ; l'ammoniaque en précipite de l'oxyde de stannéthyle.

Chauffé avec son poids d'iode en tube scellé, l'iodure est complètement décomposé en iodure d'étain et iodure d'éthyle :

$$Sn(C^4H^5)I + 2I = SnI^2 + C^4H^5I.$$

§ 166. — OXYIODURE DE STANNÉTHYLE $[Sn(C^4H^5)I,Sn(C^4H^5)O]$

Il se produit exactement dans les mêmes circonstances que l'oxychlorure (§ 163) et forme de longs cristaux aciculaires peu solubles dans l'eau.

§ 167. — IODOCYANURE DE STANNÉTHYLE $[Sn(C^4H^5)I,Sn(C^4H^5)C^2Az]$

Quand on chauffe en vase clos, dans un bain d'eau salée, un mélange à équivalents égaux d'iodure de stannéthyle et de cyanure d'argent délayés dans l'alcool absolu de manière à en faire une bouillie claire, la moitié des matières mises en présence réagit seule, et la solution alcoolique filtrée donne, par l'évaporation, une poudre cristalline d'iodocyanure.

§ 168. — FLUORURE DE STANNÉTHYLE $[Sn(C^4H^5)Fl]$

Il se dépose sous la forme de beaux prismes, quand on évapore une solution d'oxyde de stannéthyle dans l'acide fluorhydrique.

§ 169. — SULFATE DE STANNÉTHYLE $[Sn(C^4H^5)O,SO^3]$

L'oxyde se dissout facilement dans l'acide sulfurique étendu et chaud ; la dissolution évaporée abandonne de belles paillettes cristallines, qu'on peut

obtenir encore en décomposant une solution d'iodure de stannéthyle par du sulfate d'argent.

Sel soluble dans l'eau et dans l'alcool, et décomposable par la chaleur.

§ 170. — NITRATES DE STANNÉTHYLE

Nitrate neutre $[Sn(C^4H^5)O,AzO^5]$. — On l'obtient comme le précédent en décomposant l'iodure de stannéthyle par le nitrate d'argent, ou en saturant de l'acide azotique étendu avec de l'oxyde de stannéthyle. La solution évaporée donne des prismes parfois volumineux, solubles dans l'alcool et dans l'eau. Sous l'influence de la chaleur le sel fond, puis décrépite et brûle avec une légère explosion.

Sous-nitrate de stannéthyle $[Sn(C^4H^5)O,AzO^5,Sn(C^4H^5)O,HO]$. — Il se produit sous la forme de cristaux presque insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, quand on ajoute du nitrate d'argent à une solution alcoolique d'oxychlorure de stannéthyle, de manière à précipiter le chlore entièrement; la liqueur évaporée dépose des cristaux de sous-nitrate.

§ 171. — CYANATE DE STANNÉTHYLE $[Sn(C^4H^5)O,C^2AzO]$

On l'obtient sous la forme de cristaux, en décomposant par le cyanate d'argent une dissolution alcoolique d'iodure de stannéthyle, puis évaporant la liqueur séparée du dépôt d'iodure d'argent.

§ 172. — SULFOCYANATE DE STANNÉTHYLE $[Sn(C^4H^5)S,C^2AzS]$

Il se produit quand on chauffe pendant quelque temps en tubes scellés du sulfocyanate d'argent avec une solution alcoolique d'iodure de stannéthyle; la liqueur alcoolique évaporée abandonne de beaux prismes incolores, doués d'une odeur alliacée qui s'exhale quand on les chauffe légèrement; l'alcool et l'éther les dissolvent, et ces solutions produisent dans les persels de fer la coloration rouge de sang, caractéristique, que donnent avec eux les sulfocyanates alcalins. Sous l'influence de la chaleur il noircit et se décompose entièrement.

§ 173. — FORMIATE DE STANNÉTHYLE $[Sn(C^4H^5)O,C^2O^3H]$

Quand on dissout l'oxyde de stannéthyle dans une solution chaude d'acide formique, on voit se déposer au fond du vase une huile incolore, épaisse, qui se prend par le refroidissement en une masse de cristaux; ceux-ci, exprimés dans du papier et dissous dans l'alcool, se séparent par l'évaporation de ce

liquide sous la forme de prismes incolores, transparents, peu solubles dans l'eau froide, très solubles dans l'alcool. Sous l'influence de la chaleur, la majeure partie du sel se sublime, l'autre est décomposée.

§ 174. — ACÉTATE DE STANNÉTHYLE [$Sn(C^4H^5)O,C^4H^3O^3$]

Quand on projette par petites portions de l'oxyde de stannéthyle dans de l'acide acétique étendu et bouillant, il se sépare une huile épaisse qui se solidifie en une masse cristalline par le refroidissement, tandis que des cristaux se forment également dans la liqueur qui surnage. En décantant le liquide et redissolvant la matière solide dans l'alcool, on obtient par évaporation des prismes ou des tables transparentes.

Peu soluble dans l'eau froide, se dissolvant beaucoup mieux dans l'alcool, l'alcool méthylique et l'éther; par l'action de la chaleur il se sublime sous la forme de cristaux, pendant qu'une très faible quantité se décompose.

Les acides *butyrique* et *valérianique* dissolvent l'oxyde de stannéthyle comme le font ceux qui précèdent, et donnent des sels cristallisés, isomorphes avec le formiate et l'acétate.

§ 175. — OXALATE DE STANNÉTHYLE (2 [$Sn(C^4H^5)O]C^4O^6$)

On le prépare en saturant l'acide oxalique par l'oxyde de stannéthyle, ou en décomposant l'iodure par une solution d'oxalate d'ammoniaque. C'est une poudre amorphe, d'un blanc éclatant, insoluble dans l'eau.

Les acides *tartrique* et *citrique* en solution bouillante, dissolvent l'oxyde de stannéthyle, et déposent par refroidissement le tartrate et le citrate en petits prismes durs, biens définis.

STANMÉTHYLE ET SES COMPOSÉS

§ 176. — STANMÉTHYLE [$Sn(C^2H^3)$], OU STANDIMÉTHYLE ⌊$Sn^2(C^2H^3)^2$⌋

M. Cahours l'a obtenu en traitant un alliage de sodium et d'étain par de l'iodure de méthyle. Un alliage renfermant environ 20 centièmes de sodium, pulvérisé, et mouillé avec de l'iodure de méthyle de manière à en faire une bouillie claire, ne s'échauffe qu'à peine, mais la réaction est complète si l'on porte vers 130 degrés le mélange, enfermé dans des tubes scellés. On traite ensuite le produit par l'éther anhydre, et l'on évapore au bain-marie dans une atmosphère d'acide carbonique. On sépare, par distillation, les produits qui bouillent au-dessous de 150 degrés (*distanméthyle* impur), et il reste une huile qui est le stanméthyle, $Sn(C^2H^3)$.

C'est un liquide huileux, pesant, dont l'odeur rappelle celle du moisi ; il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther, et se décompose partiellement sous l'influence de la chaleur ; il a les propriétés d'un réducteur énergique, c'est ainsi qu'il donne immédiatement dans les sels d'argent une poudre noire de métal très divisé.

§ 177. — OXYDE DE STANMÉTHYLE $[Sn(C^2H^3)O]$

Il se prépare en décomposant par un excès d'ammoniaque une dissolution d'iodure de stanméthyle. Le précipité est filtré, lavé à l'eau faiblement alcoolisée, puis à l'eau pure ; enfin on le sèche dans le vide ou à l'étuve.

C'est une poudre blanche, amorphe, insipide, insoluble dans l'eau, l'alcool et les solutions alcalines ; mais les acides le dissolvent en s'y combinant, et donnent avec lui des sels bien définis et très nettement cristallisés. La chaleur le décompose en donnant de l'oxyde de sesquistanméthyle, que l'on reconnaît à son odeur vive et pénétrante.

La potasse caustique le décompose. Quand on le distille avec un excès de cet alcali, on obtient du stannate de potasse, et de l'oxyde de sesquistanméthyle qui passe avec la vapeur d'eau, et que l'on peut condenser dans un récipient refroidi :

$$3[Sn(C^2H^3)O] + KO = SnO^2,KO + Sn^2(C^2H^3)^3O.$$

§ 178. — SULFURE DE STANMÉTHYLE $[Sn(C^2H^3)S]$

Il se dépose sous la forme de gouttelettes limpides, insolubles dans l'eau, quand on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une solution aqueuse d'iodure de stanméthyle. Ces gouttelettes se solidifient lentement en un produit cristallin, insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool.

§ 179. — CHLORURE DE STANMÉTHYLE $[Sn(C^2H^3)Cl]$

Il suffit de dissoudre l'oxyde dans de l'acide chlorhydrique et d'évaporer la liqueur ; le chlorure se dépose en beaux prismes qui fondent à 90 degrés, puis le liquide bout entre 188 et 190 degrés. Ce chlorure est soluble dans l'eau, et plus encore dans l'alcool et l'éther. Sa densité de vapeur prise à 265 degrés est 7,731 correspondant à 2 volumes, la densité théorique étant 7,572.

On obtient encore le chlorure de stanméthyle en faisant agir le perchlorure de phosphore sur l'oxyde de stanméthyle.

§ 180. — BROMURE DE STANMÉTHYLE $[Sn(C^2H^3)Br]$

On sature de l'acide bromhydrique d'oxyde de stanméthyle, et on fait évaporer

la liqueur concentrée ; les cristaux qui se déposent, repris par l'alcool, donnent une solution qui fournit par l'évaporation des cristaux parfaitement purs.

Ce sont des prismes incolores, isomorphes avec ceux de chlorure. Ce composé bout entre 208 et 210 degrés et distille sans altération ; il est soluble dans l'eau et davantage dans l'alcool.

§ 181. — IODURE DE STANMÉTHYLE [$Sn(C^2H^3)I$]

Préparation. — Quand on chauffe au bain d'huile, entre 150 et 160 degrés, des tubes scellés contenant un mélange de feuilles d'étain et d'iodure de méthyle, dans la proportion de 1 partie d'étain pour 3 d'iodure, le métal disparaît totalement au bout de douze à quinze heures, et l'on obtient par refroidissement un liquide brun, au milieu duquel se déposent parfois de magnifiques cristaux jaune de soufre.

Le liquide, séparé des cristaux et distillé, laisse d'abord dégager un peu d'iodure de méthyle, puis la température s'élève, et la majeure partie de la liqueur passe entre 180 et 230 degrés, laissant comme résidu un dépôt rouge d'iodure d'étain. Le produit distillé abandonné au repos dépose une grande quantité de cristaux jaune de soufre que l'on réunit aux premiers, et la liqueur décantée, distillée de nouveau, passe encore entre 180 et 230 degrés. Au milieu de l'opération, le liquide se trouble et dépose de l'iodure rouge d'étain, qui demeure comme résidu.

Le nouveau produit liquide condensé donne encore des cristaux au bout de quelques heures, et, si l'on distille l'eau mère qui les baigne, en ne recueillant que ce qui se volatilise entre 180 et 230 degrés, les portions qui passent au-dessus de 200 degrés se solidifient presque totalement en refroidissant. Le produit définitif de l'opération consiste donc en un liquide bouillant entre 180 et 200 degrés (iodure de sesquistanméthyle impur), et en des cristaux provenant des divers dépôts successifs.

Ces cristaux exprimés dans des feuilles de papier, de manière à les sécher complètement, sont ensuite dissous dans un mélange d'alcool et d'éther ; la liqueur filtrée, placée dans le vide au-dessus d'acide sulfurique concentré, dépose des cristaux très nets. On doit opérer à l'abri de la lumière qui les colorerait en brun.

Propriétés. — Ces cristaux sont l'iodure de stanméthyle. Leur forme est celle de prismes rhomboïdaux obliques d'un volume considérable, transparents, mais qui à l'air deviennent opalins ; ils fondent à 30 degrés en un liquide tout semblable au soufre fondu, et qui, refroidi très lentement, se prend en une masse de beaux prismes rhomboïdaux qu'on peut obtenir très nets en opérant par décantation ; on obtient ainsi une cristallisation magnifique comparable à celle du bismuth. La densité des cristaux à 22 degrés, est 2,872.

L'iodure de stanméthyle est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, l'acétone, surtout à chaud ; ces dissolutions sont décomposées par les sels d'argent avec production d'iodure, et du sel correspondant de stanméthyle. L'am-

moniaque y donne un précipité blanc d'oxyde de stanméthyle, amorphe, et insoluble dans un excès de réactif.

§ 182. — SULFATE DE STANMÉTHYLE [$Sn(C^2H^3)O,SO^3$]

On le prépare : 1° en décomposant par le sulfate d'argent une dissolution alcoolique d'iodure de stanméthyle ; 2° en dissolvant l'oxyde de stanméthyle dans un faible excès d'acide sulfurique dilué. Les liqueurs abandonnées dans le vide, en présence de chaux ou d'acide sulfurique concentré, ne tardent pas à déposer des cristaux.

Le sulfate est en magnifiques prismes, volumineux, transparents, qui deviennent opalins au contact de l'air ; il est très soluble dans l'eau et à peu près insoluble dans l'alcool, même bouillant ; la chaleur le décompose.

§ 183. — FORMIATE DE STANMÉTHYLE [$Sn(C^2H^3)O,C^2O^3H$]

L'acide formique dissout l'oxyde de stanméthyle, et forme une liqueur qui abandonne des cristaux par l'évaporation. On les comprime dans du papier, puis on reprend par l'alcool, et la solution alcoolique évaporée fournit des prismes très nets et transparents, que le contact de l'air rend opalins comme ceux de sulfate. Ce sel soumis à l'action de la chaleur éprouve une décomposition partielle, mais il se sublime en majeure partie, et vient se condenser en prismes déliés contre les parois froides de l'appareil.

§ 184. — ACÉTATE DE STANMÉTHYLE [$Sn(C^2H^3)O,C^4H^3O^3$]

Il se prépare exactement comme le formiate, et présente avec lui les ressemblances les plus frappantes, au point de vue de la solubilité et de la forme cristalline. Il se comporte comme lui sous l'influence de la chaleur, une partie se sublimant sous la forme de prismes déliés, tandis qu'une petite portion se décompose.

§ 185. — BUTYRATE DE STANMÉTHYLE [$Sn(C^2H^3)O,C^8H^7O^3$]

Il se prépare comme les précédents, avec lesquels il offre les analogies les plus complètes.

On obtient de la même manière les *valérate* et *caprylate* de stanméthyle, sels solubles dans l'alcool, et donnant des cristaux dont les formes sont les mêmes que celles des composés homologues.

STANPROPYLE ET SES COMPOSÉS

§ 186. — STANPROPYLE [$Sn(C^6H^7)$], ou STANDIPROPYLE [$Sn^2(C^6H^7)^2$]

Il n'a pas été isolé.

§ 187. — OXYDE DE STANPROPYLE [$Sn(C^6H^7)O$]

L'iodure de stanpropyle est décomposé par une solution aqueuse de potasse ou d'ammoniaque ; il se sépare une substance blanche, amorphe, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et qui se dissout facilement dans les acides en donnant des sels bien cristallisés.

§ 188. — CHLORURE DE STANPROPYLE [$Sn(C^6H^7)Cl$]

En dissolvant l'oxyde dans de l'acide chlorhydrique bouillant, on obtient une huile qui par le refroidissement se prend en une masse de magnifiques cristaux ; ceux-ci fondent entre 80 et 81 degrés.

§ 189. — BROMURE DE STANPROPYLE [$Sn(C^6H^7)Br$]

Il se produit dans les mêmes conditions que le précédent, et avec de l'acide bromhydrique ; c'est un liquide qui présente avec l'iodure une très grande ressemblance.

§ 190. — IODURE DE STANPROPYLE [$Sn(C^6H^7)I$]

Lorsqu'on chauffe entre 110 et 120 degrés dans des tubes scellés à la lampe, des feuilles minces d'étain avec de l'iodure de propyle, on voit se produire des cristaux rouges de biiodure d'étain et quelques lamelles blanches, mais la masse reste liquide ; on la reprend par de l'éther, on filtre, puis on chauffe au bain-marie pour chasser l'éther ; le résidu liquide distillé, commence à bouillir à 265 degrés et passe presque tout entier entre 265 et 272 degrés. Ce produit rectifié constitue l'iodure de stanpropyle.

C'est un liquide incolore, très réfringent, qui bout entre 270 et 273 degrés ; sa densité est 1,692 à 16 degrés ; il est soluble dans l'alcool et l'éther. La chaleur le décompose ; en effet, si l'on soumet à la distillation l'iodure incolore et transparent, il se trouble vers 250 degrés, et bientôt, sans qu'il se condense dans le récipient ajusté à la cornue une quantité appréciable de liquide, il se dépose de

l'iodure d'étain, en même temps qu'il se dégage un gaz combustible, mélange de propylène et d'iodure de propylène :

$$2\,[Sn(C^6H^7)I] = 2SnI + C^6H^6 + C^6H^8.$$

C'est une décomposition analogue à celle qui s'effectue avec les iodures de stannéthyle et de stanméthyle, mais elle porte sur une bien plus grande proportion du produit qu'avec ces derniers corps. Il en résulte que si l'on veut rectifier la matière obtenue dans l'action de l'étain sur l'iodure de propyle, pour obtenir à l'état de pureté l'iodure de stanpropyle, il faut opérer la distillation dans le vide, la température ne s'élevant pas alors assez pour que la décomposition puisse se produire.

§ 191. — FLUORURE DE STANPROPYLE $[Sn(C^6H^7)Fl]$

Il se dépose en lamelles cristallines d'une solution d'acide fluorhydrique saturée à chaud avec de l'oxyde de stanpropyle.

§ 192. — SELS D'OXYDE DE STANPROPYLE

Sulfate. — L'acide sulfurique étendu et chaud, saturé d'oxyde de stanpropyle, laisse déposer par refroidissement un sel cristallisé. On l'obtient sous la forme de beaux prismes transparents, en le dissolvant dans l'alcool qui, surtout à chaud, le dissout bien mieux que l'eau, et en abandonnant la solution alcoolique à une évaporation très lente.

Nitrate. — En opérant comme avec l'acide sulfurique, on obtient un sel qui cristallise difficilement.

Acétate. — L'acide acétique cristallisable, légèrement chauffé, se combine à l'oxyde de stanpropyle. Si l'acide est en excès, il se sépare une huile pesante, mais quand on ajoute de l'eau, le liquide se trouble et bientôt il se dépose de fines aiguilles que l'alcool dissout. L'évaporation lente de la solution alcoolique donne de beaux prismes déliés.

Formiate. — L'acide formique se comporte absolument comme l'acide acétique.

Oxalate. — L'acide oxalique donne dans la dissolution des sels de stanpropyle un précipité d'un beau blanc, insoluble à froid comme à chaud dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Tartrate. — L'acide tartrique donne, dans les mêmes conditions, des sels très nettement cristallisés.

STANNISOPROPYLE ET SES COMPOSÉS

§ 193. — OXYDE DE STANNISOPROPYLE $[Sn(C^6H^7)O]$

Les dissolutions aqueuses de potasse et d'ammoniaque décomposent l'iodure de stannisopropyle, et mettent en liberté l'oxyde correspondant, qui, bien lavé à l'eau chaude, se sépare sous la forme d'une matière amorphe d'un très beau blanc. Il se dissout dans les acides en donnant des sels qui présentent avec ceux de stanpropyle la plus parfaite ressemblance.

§ 194. — CHLORURE DE STANNISOPROPYLE $[Sn(C^6H^7)Cl]$

Il se produit dans l'action de l'oxyde sur l'acide chlorhydrique; celui-ci le transforme en belles aiguilles satinées insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, et fondant plus bas que le chlorure de stanpropyle, entre 56°,5 et 57°,5.

§ 195. — IODURE DE STANNISOPROPYLE $[Sn(C^6H^7)I]$

L'iodure d'isopropyle chauffé au bain-marie avec de l'étain en feuilles, dans des tubes scellés, est attaqué plus facilement que l'iodure de propyle. La réaction est terminée au bout de quelques jours, et l'on obtient dans les tubes une masse liquide.

Celle-ci commence à bouillir entre 90 et 100 degrés, mais la température s'élève très vite vers 250 degrés, et alors il se dépose de l'iodure d'étain en même temps qu'il se dégage du propylène. Le liquide condensé soumis à une distillation nouvelle, passe presque entièrement entre 265 et 268 degrés, mais vers 250 degrés on observe encore le dégagement gazeux accompagné d'un dépôt d'iodure d'étain.

Ce liquide n'est autre que l'iodure de stannisopropyle; il bout entre 265 et 268 degrés, mais il se décompose sous l'action de la chaleur, comme fait l'iodure de stanpropyle (§ 190).

§ 196. — FLUORURE DE STANNISOPROPYLE $[Sn(C^6H^7)Fl]$

L'acide fluorhydrique chaud dissout l'oxyde de stannisopropyle, et dépose par refroidissement de belles lames qui fondent entre 120 et 125 degrés

§ 197. — SELS D'OXYDE DE STANNISOPROPYLE

Sulfate. — Sel qui se présente tantôt en mamelons formés de prismes transparents, tantôt en longues aiguilles flexibles.

Phosphate. — Précipité blanc cristallisé, formé par le phosphate de soude dans une dissolution d'acétate de stannisopropyle.

Acétate. — Sel cristallisé en longues aiguilles transparentes et incolores, formé par l'action directe de l'acide sur l'oxyde ; les acides *formique* et *butyrique* donnent des résultats tout semblables.

Oxalate. — Précipité floconneux, insoluble dans l'eau et l'alcool, produit par l'acide oxalique dans les sels solubles de stannisopropyle.

STANNISOBUTYLE ET SES COMPOSÉS

§ 198. — STANNISOBUTYLE [$Sn(C^8H^9)^3$], ou STANDIISOBUTYLE [$Sn^2(C^8H^9)^2$]

Il n'a pas été isolé.

§ 199. — OXYDE DE STANNISOBUTYLE [$Sn(C^8H^9)O$]

On l'obtient sous la forme d'une substance blanche, floconneuse, amorphe, tout à fait analogue aux oxydes de stanpropyle, et de stannisopropyle, en précipitant l'iodure de stannisobutyle par une solution aqueuse de potasse ou d'ammoniaque.

§ 200 — CHLORURE DE STANNISOBUTYLE [$Sn(C^8H^9)Cl$]

L'acide chlorhydrique transforme l'oxyde de stannisobutyle en une huile pesante, incolore et très mobile, qui vers +5 degrés se solidifie en une masse cristallisée formée d'aiguilles soyeuses. Ce chlorure bout entre 260 et 262 degrés.

§ 201. — BROMURE DE STANNISOBUTYLE [$Sn(C^8H^9)Br$]

Produit huileux qui se forme avec l'acide bromhydrique, dans les mêmes circonstances que le précédent.

§ 202. — IODURE DE STANNISOBUTYLE [$Sn(C^8H^9)I$]

Quand on chauffe au bain-marie, dans des tubes scellés, un mélange d'iodure d'isobutyle et de feuilles d'étain, l'attaque a lieu lentement. Au bout de douze jours de chauffe à raison de huit heures par jour, un tiers à peine de l'iodure a réagi ; au bout de vingt-cinq jours la moitié de l'iodure d'isobutyle est entrée en combinaison ; mais la réaction est plus rapide quand on maintient les tubes au bain d'huile entre 120 et 125 degrés.

En soumettant à la distillation le contenu des tubes, on recueille d'abord de l'iodure d'isobutyle inaltéré qui distille entre 120 et 125 degrés, puis la température s'élève rapidement, et vers 240 à 250 degrés, le liquide de la cornue se trouble ; il dépose une quantité notable d'iodure d'étain, et dégage en même temps un gaz en grande partie formé de butylène ; si l'on continue la distillation, presque tout le liquide passe entre 280 et 300 degrés. Cette dernière portion, soumise à une rectification nouvelle, passe entre 290 et 295 degrés, mais en se décomposant en partie ; elle constitue l'iodure de stannisobutyle.

C'est un liquide incolore, ne présentant qu'à un très faible degré l'odeur piquante des iodures stannopropyliques.

§ 203. — SELS D'OXYDE DE STANNISOBUTYLE

Sulfate. — Prismes courts et brillants.

Azotate. — Il cristallise avec netteté.

Acétate. — L'acide acétique donne avec l'oxyde de stannisobutyle un sel cristallisé, tantôt sous la forme d'aiguilles minces, tantôt sous l'aspect de prismes courts et très brillants ; l'acide *formique* donne des résultats analogues ; les *tartrates* sont cristallisés ; l'*oxalate* est un précipité blanc.

STANNAMYLE ET SES COMPOSÉS

§ 204. — STANNAMYLE [$Sn(C^{10}H^{11})$], OU STANDIAMYLE [$Sn^2(C^{10}H^{11})^2$]

Il n'a pas été obtenu à l'état de liberté.

§ 205. — OXYDE DE STANNAMYLE [$Sn(C^{10}H^{11})O$]

Quand on verse une solution aqueuse d'ammoniaque sur le mélange d'iodures produits dans l'action de l'iodure d'amyle sur l'étain, on obtient un précipité

blanc, floconneux, qui s'agglomère par l'agitation en une masse butyreuse; celle-ci traitée par l'éther s'y dissout en partie, et laisse une poudre blanche insoluble, analogue à la magnésie, qui est l'oxyde de stannamyle.

§ 206. — CHLORURE DE STANNAMYLE $[Sn(C^{10}H^{11})Cl]$

Cet oxyde, traité à chaud par de l'acide chlorhydrique étendu, donne une huile incolore qui, décantée et lavée à l'eau distillée, se solidifie au bout de quelque temps en un amas de petits prismes très courts.

La solution éthérée dépose, quand on l'évapore, une huile épaisse qui, traitée par l'acide chlorhydrique étendu et chaud, donne une belle matière cristallisée en longs prismes doués de beaucoup d'éclat, et qui fondent vers 80 degrés.

§ 207. — IODURE DE STANNAMYLE $[Sn(C^{10}H^{11})I]$

L'iodure d'amyle n'attaque l'étain qu'avec lenteur; le mélange étant chauffé au bain marie pendant vingt-cinq jours, la moitié environ de l'iodure entre en combinaison.

Le liquide distillé laisse tout d'abord dégager, entre 142 et 152 degrés, de l'iodure d'amyle non attaqué, puis la température s'élève jusqu'à 240 degrés, et en même temps il se sépare de l'iodure rouge d'étain, et des produits très volatils se dégagent; la température monte rapidement à 300 degrés et se maintient presque jusqu'à la fin entre 305 et 315 degrés.

Le produit volatil est de l'amylène, qui se forme en même temps que l'iodure d'étain, et qui provient d'une décomposition partielle de l'iodure de stannamyle.

Le liquide bouillant entre 305 et 315 degrés est un mélange d'iodures de stannamyle et de sesquistannamyle; il n'est pas possible de les séparer l'un de l'autre par voie de distillation fractionnée, on n'arrive ainsi qu'à en décomposer la majeure partie.

COMBINAISONS DE LA FORME $Sn^2(C^{2n}H^{2n+1})^3$

Ces combinaisons jouent, comme les précédentes, le rôle d'un métal composé, et sont susceptibles comme elles de se combiner à l'oxygène, au chlore, au brome, à l'iode, etc.

Les oxydes sont des corps solubles dans l'eau, et qui cristallisent facilement en donnant des hydrates; privés de leur eau de cristallisation, ils affectent la forme d'huiles limpides, plus ou moins épaisses. Ces oxydes se dissolvent bien dans divers liquides, tels que l'alcool, l'éther, etc., en donnant des solu-

tions très alcalines. Ils ont une odeur très forte et très piquante, caractéristique, qui appartient également à tous leurs composés.

SESQUISTANNÉTHYLE ET SES COMPOSÉS

§ 208. — SESQUISTANNÉTHYLE OU STANTRIÉTHYLE [$Sn^2(C^4H^5)^3$]

Préparation. — Nous avons vu que parmi les produits de l'attaque de l'iodure d'éthyle par un alliage d'étain et de sodium renfermant environ 20 centièmes de sodium, on obtient un liquide visqueux, duquel nous avons extrait le stannéthyle, et une huile jaunâtre plus lourde que la première.

Cette huile jaune est à peine soluble dans l'alcool ordinaire ; épuisée par ce liquide, puis maintenue quelque temps au bain d'huile entre 175 et 180 degrés jusqu'à ce qu'il ne distille plus rien, elle constitue le sesquistannéthyle $Sn^2(C^4H^5)^3$.

Il se produit plus facilement quand on traite par le sodium l'iodure de sesquistannéthyle. On chauffe le mélange à 200 degrés, on reprend par l'éther et l'on évapore la solution éthérée, puis on purifie le produit en le distillant dans le vide et recueillant ce qui passe en dernier lieu.

Propriétés. — Le sesquistannéthyle est un liquide incolore, huileux, pesant, doué d'une faible odeur; il est insoluble dans l'eau et l'alcool faible, et se dissout bien dans l'alcool absolu et dans l'éther. Il bout entre 268 et 272 degrés en se décomposant en partie, et laisse un résidu d'étain ; mais dans le vide il distille sans altération. Sa densité à 6 degrés est 1,4115; sa densité de vapeur, déterminée par la méthode de Hoffmann dans la vapeur d'essence de girofle, a été trouvée par M. Ladenburg, dans deux expériences, égale à 14,7 et 14,93.

Il agit comme un réducteur énergique, et réduit le nitrate d'argent dissous dans l'alcool; avec une solution alcoolique de bichlorure de mercure, il donne du calomel, qui lui-même passe bientôt à l'état de mercure.

Le sesquistannéthyle se combine directement avec l'iode pour donner l'iodure de sesquistannéthyle $Sn^2(C^4H^5)^3I$. Il se forme en même temps du *sesquistannoiododiéthyle* $Sn^2(C^4H^5)^2I$ (§ 230).

Le chlore agissant sur une solution de sesquistannéthyle dans le chloroforme, donne du chlorure de stannéthyle et du chlorure d'éthyle :

$$Sn^2(C^4H^5)^3 + 3\,Cl = 2\,[Sn(C^4H^5)Cl] + C^4H^5Cl.$$

L'acide chlorhydrique décompose le sesquistannéthyle en formant du chlorure de stannéthyle, et un gaz combustible renfermant de l'hydrogène et de l'hydrure d'éthylène :

$$Sn^2(C^4H^5)^3 + 2\,HCl = 2\,[Sn(C^4H^5)Cl] + C^4H^6 + H.$$

Avec le bichlorure d'étain on a :

$$2[Sn^2(C^4H^5)^3] + SnCl^2 = 2[Sn^2(C^4H^5)^3Cl] + Sn.$$

Avec l'acide monochloracétique, la réaction est très vive ; elle donne du chlorure de stannéthyle, du diéthyle, de l'hydrure d'éthylène et de l'acide carbonique.

$$2[Sn^2(C^4H^5)^3] + 4[C^4H^3ClO^4] = 4[Sn(C^4H^5)Cl] + 8CO^2 + 2C^4H^6 + C^8H^{10}.$$

L'iodure d'éthyle n'agit pas à froid, mais à 220 degrés il le décompose avec formation d'iodure de stannéthyle, et de diéthyle :

$$2[Sn^2(C^4H^5)^3] + 4(C^4H^5I) = 4[Sn(C^4H^5)I] + 3C^8H^{10}.$$

§ 209. — OXYDE DE SESQUISTANNÉTHYLE $[Sn^2(C^4H^5)^3O,HO]$

Oxyde hydraté. — L'iodure de sesquistannéthyle est décomposé par une solution aqueuse de potasse caustique, et le mélange distillé laisse passer de l'oxyde de sesquistannéthyle et de l'eau ; la masse qui se solidifie par le refroidissement se purifie en la comprimant dans du papier, et la soumettant à de nouvelles distillations.

On peut aussi dissoudre dans l'alcool le sulfate de sesquistannéthyle et décomposer la liqueur par l'eau de baryte, puis évaporer à sec au bain-marie à 80 degrés. Le résidu sec est traité par de l'alcool, et la liqueur évaporée dans le vide au-dessus d'acide sulfurique ; il se dépose bientôt des cristaux.

L'hydrate d'oxyde de sesquistannéthyle est en beaux prismes transparents, incolores et brillants, qui fondent à 44 degrés et se volatilisent à 272 ; ses vapeurs donnent des fumées blanches au contact d'une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique. Il est peu soluble dans l'eau, mais bien davantage dans l'alcool, l'esprit de bois, l'éther, l'acétone. Sa solution aqueuse est très alcaline, elle précipite tous les oxydes de leurs dissolutions, bleuit le tournesol rouge, et sature tous les acides ; elle possède une saveur caustique très persistante, et attire vivement l'acide carbonique de l'air ; tous ses sels sont solubles dans l'alcool et l'éther, tous ont une odeur forte et piquante.

Oxyde anhydre. — On obtient l'oxyde anhydre sous la forme d'une huile limpide, en maintenant l'hydrate pendant quelque temps à la température de son ébullition. L'eau se dégage peu à peu.

§ 210. — SULFURE DE SESQUISTANNÉTHYLE $[Sn^2(C^4H^5)^3S]$

Sulfhydrate de sulfure. — Une solution d'oxyde de sesquistannéthyle dans l'alcool absolu, absorbe rapidement le gaz acide sulfhydrique, et si on l'en sursature, on obtient par évaporation de la liqueur une masse incolore formée

d'aiguilles; c'est un sulfhydrate, $Sn^2(C^4H^5)S,HS$, tout à fait analogue à l'hydrate d'oxyde de sesquistannéthyle, dans lequel le soufre aurait remplacé l'oxygène.

Sulfure neutre. — Si l'on mélange une solution alcoolique de cette substance avec une quantité équivalente d'oxyde, dissoute dans de l'alcool, on obtient par évaporation de la liqueur, une huile pesante dont la composition $Sn^2(C^4H^5)^3S$ correspond à celle de l'oxyde anhydre.

§ 211. — CHLORURE DE SESQUISTANNÉTHYLE [$Sn^2(C^4H^5)Cl$]

On l'obtient sous la forme d'une huile très limpide, à odeur vive et pénétrante, en saturant l'oxyde par de l'acide chlorhydrique. Sa densité est 1,428 à 8 degrés; il bout entre 208 et 210 degrés, et se solidifie vers zéro en prismes transparents. Sa densité de vapeur est 8,430. Il est peu soluble dans l'eau, et bien plus dans l'alcool, l'esprit de bois et l'éther.

Chlorures doubles. — Il se combine avec le bichlorure de platine pour donner d'abord des cristaux rouge foncé qui renferment $Sn^2(C^4H^5)^3Cl,2PtCl^2$. Les eaux mères de ces cristaux, soumises à l'évaporation, en donnent d'autres, qui sont des octaèdres jaunes, nettement terminés, d'odeur désagréable, et dont la composition est $Sn^2(C^4H^5)^3Cl, PtCl^2$.

On obtient des combinaisons analogues avec le sesquichlorure d'or, et le protochlorure de mercure.

§ 212. — BROMURE DE SESQUISTANNÉTHYLE [$Sn^2(C^4H^5)^3Br$]

Il se prépare comme le précédent avec l'oxyde et l'acide bromhydrique; c'est un liquide huileux, d'une odeur très forte de moutarde, qui bout entre 222 et 224 degrés. Sa densité est 1,630; il est peu soluble dans l'eau, mais il se dissout aisément dans l'alcool et dans l'éther.

On l'obtient encore en traitant le sesquistannéthyle par un excès de brome, et distillant le produit de la réaction.

§ 213. — IODURE DE SESQUISTANNÉTHYLE [$Sn^2(C^4H^5)^3I$]

Préparation. — Cet iodure prend naissance dans l'action de l'iodure d'éthyle sur les alliages de sodium et d'étain. Nous avons dit que l'alliage à 2 pour 100 de métal alcalin donne de l'iodure de stannéthyle, avec une petite quantité d'une huile irritante à forte odeur de moutarde (§ 165), et que la proportion de cette huile va en décroissant avec la quantité de sodium que l'alliage renferme, tant que celui-ci n'en contient pas plus de 20 pour 100 [on sait qu'un tel alliage ne donne plus d'iodures, mais bien les radicaux eux-mêmes (§ 159)]. Le produit de la réaction, traité, comme on l'a dit (§ 165), par l'éther et l'alcool,

donne une huile à peine colorée, surnagée par une matière visqueuse de laquelle nous avons extrait l'iodure de stannéthyle.

L'huile à peine colorée a une odeur piquante, insupportable, rappelant celle du raifort et de la moutarde : c'est de l'iodure de sesquistannéthyle.

Propriétés. — Cet iodure se solidifie dans un bain d'acide carbonique solide et d'éther, en une multitude d'aiguilles entre-croisées qui forment une masse incolore; il bout sans se décomposer entre 228 et 230 degrés. Sa densité à 18 degrés est 1,833; il est soluble dans l'alcool et l'éther, mais l'eau, qui le dissout très peu, le précipite de ces dissolutions.

Il dissout l'iode à froid, mais à chaud il y a une réaction : la liqueur se décolore, il se forme de l'éther iodhydrique, et de l'iodure de stannéthyle qui cristallise par le refroidissement :

$$Sn^2(C^4H^5)^3I + 2I = 2[Sn(C^4H^5)I] + C^4H^5I.$$

Action de l'ammoniaque. — Le gaz ammoniac sec est absorbé avec élévation de température par l'iodure de sesquistannéthyle pur, il se forme une masse blanche, amorphe, friable, que l'on peut obtenir sous la forme de cristaux en opérant comme il suit : on dissout de l'iodure de sesquistannéthyle dans une solution saturée de gaz ammoniac dans l'alcool absolu, il se sépare bientôt de fines aiguilles; on enferme le tout dans des tubes scellés que l'on chauffe pendant plusieurs heures au bain-marie, et le liquide se prend par refroidissement en une masse de prismes déliés qui remplissent le tube. Cette substance desséchée fond à une douce chaleur, puis se sublime en beaux cristaux qui renferment $Sn^2(C^4H^5)^3I, 2AzH^3$.

Cet iodure ammoniacal est soluble dans l'eau, qui à l'ébullition le décompose; dans l'alcool, surtout à chaud; mais fort peu dans l'éther. Chauffé avec de la potasse, il dégage d'abord de l'ammoniaque, puis de l'oxyde de sesquistannéthyle.

Action de l'éthylamine. — L'éthylamine et ses homologues se combinent immédiatement à l'iodure, en donnant des produits cristallisés parfaitement définis. Avec l'amylamine en particulier, le mélange s'échauffe et se prend en masse; celle-ci reprise par l'alcool bouillant s'y dissout, et l'on obtient par le refroidissement de la liqueur des écailles cristallines d'un très beau blanc, qui renferment $Sn^2(C^4H^5)^3I, 2[AzH^3(C^{10}H^{10})]$.

Ce composé, soumis à l'action de la chaleur, fond en un liquide incolore qui se prend en masse par le refroidissement; en chauffant davantage, il se sublime.

Action de l'aniline. — Le mélange de cette base avec l'iodure de sesquistannéthyle se prend en une masse formée de prismes entre-croisés; le produit, comprimé dans du papier et repris par l'alcool concentré, s'en sépare par évaporation, sous la forme de belles tables jaunâtres, contenant $Sn^2(C^4H^5)^3I, 2(C^{12}H^7Az)$. Cette combinaison se volatilise sans se décomposer, elle est soluble dans l'alcool, surtout à chaud, et moins dans l'éther. L'eau froide la dissout peu, à l'ébullition elle en retient une quantité plus grande, qui se dépose sous la forme

de tables incolores par le refroidissement lent de la liqueur ; mais elle ne la décompose pas, tandis qu'elle détruit la combinaison ammoniacale.

§ 214. — CYANURE DE SESQUISTANNÉTHYLE [$Sn^2(C^4H^5)^3C^2Az$]

Si l'on introduit dans une petite cornue un mélange de cyanure d'argent bien sec et d'iodure de sesquistannéthyle anhydre et en excès, la masse s'échauffe et se colore en jaune; en chauffant doucement, une vive action se manifeste et il se dégage des vapeurs blanches, qui, reçues dans un récipient refroidi, s'y condensent en cristaux d'un blanc de neige, souvent souillés par une substance grisâtre, quand on chauffe un peu trop à la fin.

On purifie cette matière en la traitant par l'alcool, puis évaporant lentement la solution filtrée et incolore ; elle dépose des prismes déliés d'un beau blanc, satinés, et très flexibles, qui s'aplatissent sous le pilon comme du camphre.

Ces cristaux, soumis à l'action de la chaleur, fondent en un liquide incolore et limpide qui se prend par refroidissement en une masse d'aiguilles enchevêtrées; chauffé plus fort, le liquide se transforme en une vapeur qui se condense en aiguilles sur les parois froides du vase. Brusquement chauffé, le cyanure se décompose partiellement, avec formation d'une vapeur gris noirâtre très dense, qui souille la portion non décomposée.

§ 215. — SULFATE DE SESQUISTANNÉTHYLE [$Sn^2(C^4H^5)^3O,SO^3$]

On l'obtient en saturant de l'acide sulfurique étendu par l'oxyde de sesquistannéthyle, ou en traitant par le sulfate d'argent une solution alcoolique d'iodure ; la liqueur évaporée donne de beaux prismes incolores, très brillants, d'une odeur assez forte rappelant celle de l'oxyde ; l'eau le dissout peu, l'alcool en prend une plus forte proportion.

Il dissout l'oxyde de stannéthyle et donne des cristaux peu solubles dans l'eau, qui renferment:

$$Sn^2(C^4H^5)^3O,SO^3 + Sn(C^4H^5)O.$$

§ 216. — AZOTATE DE SESQUISTANNÉTHYLE

L'acide azotique étendu dissout facilement l'oxyde de sesquistannéthyle, mais la liqueur évaporée donne un sirop, dans lequel on n'aperçoit que de rares cristaux mal définis.

§ 217. — CARBONATE DE SESQUISTANNÉTHYLE [$Sn^2(C^4H^5)^3O,CO^2$]

Il se dépose sous la forme de petits cristaux brillants, quand on évapore lente-

ment à l'air une solution alcoolique d'hydrate d'oxyde de sesquistannéthyle. On l'obtient sous l'aspect d'une poudre blanche, en traitant le sulfate par une solution de carbonate d'ammoniaque. Il se dissout dans l'éther, et par l'évaporation se dépose en prismes obliques.

§ 218. — PHOSPHATE DE SESQUISTANNÉTHYLE [$2\,HO,Sn^2(C^4H^5)^3O,PhO^5$]

Poudre cristalline soluble dans l'alcool étendu, et que l'on obtient en traitant le carbonate par une dissolution d'acide phosphorique.

§ 219. — ARSÉNIATE DE SESQUISTANNÉTHYLE [$2\,HO,Sn^2(C^4H^5)^3O,AsO^5$]

Il se produit dans les mêmes circonstances que le phosphate, et présente la même composition.

§ 220. — IODATE ET BROMATE DE SESQUISTANNÉTHYLE

Petits cristaux qui se déposent quand on prépare l'iodure, ou le bromure, par l'action du brome ou de l'iode sur une solution d'hydrate d'oxyde de sesquistannéthyle.

§ 221. — CYANATE DE SESQUISTANNÉTHYLE [$Sn^2(C^4H^5)^3O,C^2AzO$]

Quand on fait agir dans des tubes scellés à la lampe, et chauffés au bain-marie, un mélange de cyanate d'argent et d'iodure de sesquistannéthyle additionné du double de son volume d'alcool absolu ou d'éther anhydre, le cyanate d'argent, d'abord blanc, devient peu à peu jaune, en se transformant en iodure ; au bout de quelques heures la réaction est terminée, alors on ouvre les tubes, on jette le contenu sur un filtre et on évapore lentement la liqueur claire qui se sépare ; il se dépose des prismes minces groupés en faisceaux soyeux, qui sont le cyanate.

Urée. — Ce sel se détruit quand on l'expose au contact de l'air en donnant du carbonate. La solution alcoolique de cyanate, traitée par l'ammoniaque, s'y combine, et donne des cristaux d'une urée composée dans laquelle un équivalent d'hydrogène serait remplacé par du sesquistannéthyle ; elle a pour formule :

$$C^2H^3[Sn^2(C^4H^5)^3]Az^2O^2 = Az^2 \left| \begin{array}{l} H^3 \\ Sn^2(C^4H^5)^3 \\ C^2O^2 \end{array} \right.$$

Cette urée forme, comme l'urée normale, des combinaisons parfaitement définies avec les acides. Celle que produit l'acide oxalique cristallise en beaux

prismes incolores et souvent assez volumineux, quand le composé se sépare lentement de sa solution alcoolique.

L'*aniline* donne des résultats analogues à ceux que l'ammoniaque fournit.

§ 222. — SULFOCYANATE DE SESQUISTANNÉTHYLE $[Sn^2(C^4H^5)^3S,C^2AzS]$

Quand on chauffe au bain-marie une dissolution d'iodure de sesquistannéthyle dans l'alcool absolu, avec un excès de sulfocyanate d'argent, la réaction est complète au bout de quelque temps; la liqueur alcoolique, filtrée et évaporée, donne une matière visqueuse, qui, abandonnée à elle-même, se transforme en une multitude de prismes incolores et transparents. Ils fondent, quand on les chauffe légèrement, en un liquide incolore, qui se prend par refroidissement en une masse d'aiguilles enchevêtrées. Ce sulfocyanate se dissout dans l'alcool et l'éther, et les liqueurs donnent avec les persels de fer la coloration rouge sang caractéristique des sulfocyanates métalliques.

§ 223. — FORMIATE DE SESQUISTANNÉTHYLE $(Sn^2(C^4H^5)^3O,C^2HO^3 =$
$= C^2H[Sn^2(C^4H^5)^3]O^4)$

De l'acide formique, versé goutte à goutte dans de l'eau saturée d'oxyde de sesquistannéthyle, y détermine la formation de flocons blancs, qui se dissolvent quand on élève la température, ou lorsqu'on ajoute de l'alcool. La liqueur évaporée laisse des prismes déliés, soyeux, solubles dans l'alcool, et présentant les propriétés réductrices des formiates. Soumis à l'action de la chaleur, ils fondent, puis se subliment sans se décomposer.

§ 224. — ACÉTATE DE SESQUISTANNÉTHYLE
$Sn^2(C^4H^5)^3O,C^4H^3O^3 = C^4H^3[Sn^2(C^4H^5)^3]O^4$

En opérant avec l'acide acétique, comme il vient d'être dit pour l'acide formique, on obtient de longues aiguilles ayant l'apparence de l'asbeste; elles sont peu solubles dans l'eau froide, mais bien plus dans l'eau bouillante, et plus encore dans l'alcool. L'acide sulfurique les décompose; en chauffant doucement, l'acide acétique se dégage, et la liqueur évaporée donne de beaux prismes de sulfate de sesquistannéthyle.

L'acétate fond à une basse température, puis il bout régulièrement à 230 degrés, et distille sans éprouver aucune altération. Ses vapeurs se condensent en petites aiguilles blanches.

§ 225. — BUTYRATE DE SESQUISTANNÉTHYLE
$Sn^2(C^4H^5)^3O,C^8H^7O^3 = C^8H^7[Sn^2(C^4H^5)^3]O^4$

Il se produit comme l'acétate auquel il ressemble beaucoup, et se dépose de sa

solution alcoolique en longues aiguilles déliées et brillantes, moins solubles dans l'eau que l'acétate ; il se dissout assez bien dans l'alcool chaud.

Il se volatilise sous l'influence de la chaleur, et se sublime en aiguilles très fines sans se décomposer aucunement.

Les acides *valérique*, *caproïque* et *caprylique* donnent avec l'oxyde de sesquistannéthyle des sels tout à fait analogues à ceux qui viennent d'être décrits.

§ 226. — OXALATE DE SESQUISTANNÉTHYLE

$$2\,[Sn^2(C^4H^5)^3O]C^4O^6 = C^4[Sn^2(C^4H^5)^3]^2O^8$$

Une solution d'acide oxalique dans l'alcool faible et chaud, dissout facilement l'oxyde de sesquistannéthyle, et la liqueur évaporée dépose de beaux prismes incolores, transparents, doués d'un grand éclat, solubles surtout à chaud dans l'eau, l'alcool et l'éther. La chaleur les décompose.

§ 227. — TARTRATE DE SESQUISTANNÉTHYLE

$$2\,[Sn^2(C^4H^5)^3O],C^8H^4O^{10},2\,HO = C^8H^4[Sn^2(C^4H^5)^3]^2O^{12},2\,HO$$

On l'obtient sous la forme de cristaux cubiques, en traitant le carbonate de sesquistannéthyle par de l'acide tartrique, puis évaporant la liqueur. Les eaux mères abandonnent des cristaux rhombiques de tartrate acide :

$$HO[Sn^2(C^4H^5)^3O]C^8H^4O^{10},2\,HO = C^8H^5[Sn^2(C^4H^5)^3]O^{12},2\,HO,$$

assez solubles dans l'eau et très solubles dans l'alcool étendu.

§ 228. — BENZOATE DE SESQUISTANNÉTHYLE

$$Sn^2(C^4H^5)^3O,C^{14}H^5O^3 = C^{14}H^5[Sn^2(C^4H^5)^3]O^4$$

Il se dépose sous la forme de prismes limpides, peu solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool étendu, et fondant à 80 degrés.

§ 229. — ÉTHYLATE DE SESQUISTANNÉTHYLE ($C^4H^5[Sn^2(C^4H^5)^3]O^2$)

On obtient ce composé en laissant tomber goutte à goutte de l'iodure de sesquistannéthyle sur de l'éthylate de soude bien sec. La masse s'échauffe, on termine la réaction en chauffant plus fort, et on distille ; l'éthylate de sesquistannéthyle, qui constitue la majeure partie du produit, passe entre 190 et 192 degrés.

$$Sn^2(C^4H^5)^3I + C^4H^5NaO^2 = NaI + C^4H^5[Sn^2(C^4H^5)^3]O^2.$$

L'éthylate de sesquistannéthyle est un liquide incolore, doué d'une odeur désagréable ; il brûle à l'air avec une flamme claire ; sa densité est 1,263.

Au contact de l'eau il se décompose en produisant l'hydrate $Sn^2(C^4H^5)^3O,HO$; il réduit l'azotate d'argent en dissolution dans l'alcool.

SESQUISTANMÉTHYLE ET SES COMPOSÉS

§ 230. — SESQUISTANMÉTHYLE OU STANTRIMÉTHYLE $[Sn^2(C^2H^3)^3]$

Il n'a pas été obtenu à l'état de liberté.

§ 231. — OXYDE DE SESQUISTANMÉTHYLE $[Sn^2(C^2H^3)^3O]$

Oxyde hydraté. — Quand on traite l'iodure de sesquistanméthyle par la potasse, il se dépose de l'iodure de potassium et l'oxyde reste dissous dans l'excès d'alcali. Pour l'en séparer, on distille le mélange, l'oxyde passe avec de la vapeur d'eau, et vient se condenser dans un récipient refroidi, sous la forme d'une huile qui se dépose au fond de la couche aqueuse et qui se prend en masse cristallisée par refroidissement. Celle-ci, comprimée dans du papier, puis distillée, donne l'oxyde tout à fait pur.

On l'obtient également en décomposant par la potasse l'oxyde de stanméthyle (§ 117).

Les cristaux qui se déposent ainsi, en prismes incolores et transparents, sont un hydrate d'oxyde de sesquistanméthyle $Sn^2(C^2H^3)^3O,HO$; ils se volatilisent sans se décomposer, et se dissolvent assez peu dans l'eau, mais beaucoup plus dans l'alcool ; cette dernière dissolution donne, quand on l'évapore, des cristaux volumineux.

Ces dissolutions ont une forte réaction alcaline, et saturent tous les acides en donnant des sels qui sont presque tous solubles, cristallisent facilement, se volatilisent sans décomposition, et sont doués d'une odeur piquante analogue à celle de l'iodure ; ils sont isomorphes avec les sels d'oxyde de sesquistannéthyle.

Oxyde anhydre. — Les cristaux d'hydrate, maintenus pendant quelque temps à une température voisine de celle de leur point d'ébullition, se décomposent en oxyde anhydre et en eau.

§ 232. — CHLORURE DE SESQUISTANMÉTHYLE $[Sn^2(C^2H^3)^3Cl]$

Il se prépare, ainsi que le bromure, comme les composés correspondants de sesquistannéthyle, avec lesquels ils ont la plus grande ressemblance.

§ 233. — IODURE DE SESQUISTANMÉTHYLE $[Sn^2(C^2H^3)^3I]$

Il se trouve dans le liquide bouillant entre 180 et 200 degrés que nous avons

rencontré (§ 181) en traitant l'iodure de méthyle par l'étain. Ce produit, rectifié à plusieurs reprises, jusqu'à ce qu'il cesse de se troubler et de déposer des cristaux rouges d'iodure d'étain, constitue l'iodure de sesquistanméthyle.

C'est un liquide incolore, très limpide et très mobile, doué d'une odeur piquante qui rappelle celle de la moutarde, mais moins pénétrante que celle de l'iodure de sesquistannéthyle; il reste liquide dans un mélange de glace et de sel, mais il se solidifie dans le mélange d'acide carbonique solide et d'éther. Sa densité à zéro est 2,1432, à 18 degrés 2,1096 (Ladenburg), 2,155 (Cahours); il bout à 170 degrés (Ladenburg), entre 188 et 190 degrés (Cahours); l'eau le dissout peu, mais l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions. La potasse le décompose en iodure de potassium et oxyde de sesquistanméthyle. Sa densité de vapeur à 260 degrés est 10,325, correspondant à $Sn^2(C^2H^3)^3I = 4$ vol. de vapeur, la densité théorique étant 10,017.

Action de l'ammoniaque. — Si l'on fait arriver du gaz ammoniac sec sur de l'iodure de sesquistanméthyle, on obtient une masse blanche amorphe ; mais en traitant l'iodure par une solution alcoolique d'ammoniaque, il se produit un précipité cristallin, qui se dissout quand on chauffe tout le mélange au bain-marie en vase clos. On obtient par refroidissement de beaux prismes d'un volume souvent considérable, dont la composition est la même que celle de la matière blanche amorphe, et qui renferment : $Sn^2(C^2H^3)^3I,2\ AzH^3$.

Il se combine de la même manière aux *ammoniaques composées*.

Action de l'aniline. — Quand on mélange de l'aniline avec de l'iodure de sesquistanméthyle, il se forme une belle matière cristallisée en prismes, peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool, surtout à la température de l'ébullition ; cette liqueur alcoolique, évaporée, dépose de belles tables, qui renferment :

$$Sn^2(C^2H^3)^3I,2\ [AzH^3(C^{12}H^4)],$$

et qui, soumises à l'action de la chaleur, distillent sans éprouver d'altération.

§ 234. — SULFATE DE SESQUISTANMÉTHYLE $[Sn^2(C^2H^3)^3O,SO^3]$

On l'obtient par double décomposition, à l'aide du sulfate d'argent et de l'iodure de sesquistanméthyle, ou bien en saturant de l'acide sulfurique avec de l'oxyde de sesquistanméthyle. La liqueur évaporée donne des petits prismes, très brillants, d'une odeur assez forte, surtout quand on les chauffe, et qui rappelle celle de l'iodure ; ils sont solubles dans l'alcool et dans l'eau.

§ 235. — FORMIATE DE SESQUISTANMÉTHYLE
$Sn^2(C^2H^3)^3O,\ C^2O^3H = C^2H[Sn^2(C^2H^3)^3]O^4$

Une solution un peu concentrée d'acide formique donne, dans une solution

saturée d'oxyde de sesquistanméthyle, un précipité floconneux, qui se redissout lorsqu'on chauffe la liqueur ou qu'on lui ajoute de l'alcool. L'évaporation du liquide donne de beaux prismes, isomorphes avec le formiate de sesquistan néthyle.

Ce sel est soluble dans l'alcool et l'éther; soumis à l'action de la chaleur, il fond, puis se sublime totalement sous la forme de prismes déliés, si l'on vient à chauffer un peu davantage.

§ 236. — ACÉTATE DE SESQUISTANMÉTHYLE

$$Sn^2(C^2H^3)^3O,C^4H^3O^3 = C^4H^3[Sn^2(C^2H^3)^3]O^4$$

Il se prépare comme le précédent et offre les mêmes caractères extérieurs; il est très soluble dans l'alcool et l'éther, moins soluble dans l'eau. Il distille tout entier quand on le chauffe, sans éprouver la moindre altération, et se condense en aiguilles fines et très brillantes sur les parois froides de la cornue.

Les acides *butyrique, valérique, caproïque* et *caprylique* se comportent exactement de la même manière à l'égard de l'oxyde de sesquistanméthyle; les sels qui se forment cristallisent sans difficulté, et présentent avec ceux qui viennent d'être décrits, la ressemblance la plus complète.

§ 237. — ÉTHYLATE DE SESQUISTANMÉTHYLE ($C^4H^5[Sn^2(C^2H^3(^3]O^2$)

Il se produit en petite quantité quand on verse goutte à goutte de l'iodure de sesquistanméthyle sur de l'éthylate de soude sec. On a :

$$Sn^2(C^2H^3)^3I + C^4H^5NaO^2 = NaI + C^4H^5[Sn^2(C^2H^3)^3]O^2.$$

Mais le produit principal de la réaction est du distanméthyle (§ 253).

SESQUISTANPROPYLE OU STANTRIPROPYLE $[Sn^2(C^6H^7)^3]$ ET SES COMPOSÉS

§ 238. — OXYDE DE SESQUISTANPROPYLE $[Sn^2(C^6H^7)^3O]$

Oxyde hydraté. — On l'obtient en distillant l'iodure avec une solution saturée de potasse caustique mélangée de potasse en morceaux. On recueille dans le récipient un liquide formé de deux couches ; la supérieure est aqueuse, la seconde est une huile pesante qui par le refroidissement se solidifie en une masse de très beaux prismes entre-croisés qui sont l'hydrate d'oxyde de sesquistanpropyle $Sn^2(C^6H^7)^3O,HO$. Ces cristaux sont à peine solubles dans l'eau en donnant une liqueur fortement alcaline, ils se liquéfient à 30 degrés au contact des acides.

Cet oxyde donne des sels qui cristallisent très-nettement et qui présentent la ressemblance la plus parfaite avec les composés correspondants de l'oxyde de sesquistannéthyle.

Oxyde anhydre. — Ces cristaux, distillés avec des fragments de baryte caustique, se déshydratent et donnent un liquide huileux, qui est l'oxyde anhydre de sesquistanpropyle. Ce dernier s'échauffe au contact de l'eau et reproduit l'hydrate cristallisé.

§ 239. — CHLORURE DE SESQUISTANPROPYLE $[Sn^2(C^6H^7)^3Cl]$

Il se produit en faisant agir l'oxyde sur de l'acide chlorhydrique. C'est un liquide incolore, très mobile, d'une odeur excessivement forte et pénétrante.

L'acide *bromhydrique* engendre un produit analogue.

§ 240. — IODURE DE SESQUISTANPROPYLE $[Sn^2(C^6H^7)^3I]$

Il prend naissance quand on fait réagir sur l'iodure de propyle un alliage d'étain et de sodium contenant au moins 10 pour 100 de ce dernier. Lorsqu'on mélange cet alliage, grossièrement pulvérisé, avec l'iodure propylique, il se produit une réaction énergique, accompagnée d'un dégagement de chaleur assez vif pour qu'on soit obligé de le modérer par des affusions d'eau froide; on chauffe ensuite pendant quelques heures dans un appareil muni d'un réfrigérant ascendant, et l'on obtient une masse solide, brune, imprégnée d'un liquide de même couleur. On traite par l'éther anhydre ; la solution filtrée est évaporée au bain-marie pour chasser l'éther, puis on distille le résidu, dont la majeure partie passe entre 262 et 264 degrés. Cette portion, rectifiée par une distillation nouvelle, donne un liquide qui se volatilise entre 260 et 262 degrés, et qui constitue l'iodure de sesquistanpropyle.

Quand on emploie des alliages moins riches en sodium, n'en renfermant que 5 à 6 centièmes par exemple, on obtient un mélange d'iodure de stanpropyle et d'iodure de sesquistanpropyle. Ces deux liquides sont très difficiles à séparer l'un de l'autre, en raison de la faible différence que présentent leurs températures d'ébullition.

L'iodure de sesquistanpropyle est un liquide incolore, très mobile, doué d'une odeur des plus pénétrantes ; les sels d'argent le décomposent, en donnant de l'iodure d'argent et le sel correspondant de sesquistanpropyle.

§ 241. — CYANURE DE SESQUISTANPROPYLE $[Sn^2(C^6H^7)^3,C^2Az]$

Un mélange de cyanure d'argent et d'iodure de sesquistanpropyle, introduit dans une cornue, donne lieu à une vive réaction ; en chauffant doucement, il se

dégage des vapeurs, qui, reçues dans un récipient refroidi, s'y condensent en belles aiguilles de cyanure de sesquistanpropyle.

Si l'on chauffe en tubes scellés le cyanure d'argent mélangé avec une solution alcoolique d'iodure de sesquistanpropyle, on obtient de petits cristaux doués d'un très grand éclat; ils sont formés par une combinaison de cyanure d'argent avec le cyanure de sesquistanpropyle.

§ 242. — SELS D'OXYDE DE SESQUISTANPROPYLE

L'oxyde se dissout dans tous les acides, et donne avec eux des sels nettement cristallisés.

Acétate. — Il cristallise en belles aiguilles peu solubles dans l'eau, mais que l'alcool dissout très bien. Le *formiate* et le *butyrate* sont peu solubles comme l'acétate; ils présentent un aspect et une composition analogues. L'*oxalate* est très bien cristallisé.

SESQUISTANNISOPROPYLE ET SES COMPOSÉS

§ 243. — OXYDE DE SESQUISTANNISOPROPYLE [$Sn^2(C^6H^7)^3O$]

On l'obtient en distillant l'iodure sur de la potasse caustique; il se dégage des vapeurs épaisses, qui se condensent en un liquide huileux. Celui-ci ne se solidifie pas à la température ordinaire; sa composition est celle de l'hydrate d'oxyde de sesquistannisopropyle, $Sn(C^6H^7)^3O,HO$; il se dissout un peu dans l'eau en donnant une solution douée d'une réaction alcaline; il s'unit aux acides minéraux et organiques pour produire des sels bien cristallisés.

§ 244. — IODURE DE SESQUISTANNISOPROPYLE [$Sn^2(C^6H^7)^3I$]

Quand on traite l'iodure d'isopropyle par un alliage d'étain et de sodium renfermant 10 pour 100 de ce métal, on n'observe aucune élévation de température; il faut maintenir la masse au bain-marie pendant plusieurs heures pour que la réaction soit complète. Celle-ci terminée, on traite par l'éther, la liqueur filtrée est chauffée au bain-marie pour chasser le dissolvant, et le résidu distillé laisse passer un liquide à peine coloré en jaune, très mobile, et qui bout entre 256 et 258 degrés; c'est l'iodure de sesquistannisopropyle.

§ 245. — SELS DE SESQUISTANNISOPROPYLE

Les acides *sulfurique* et *oxalique* donnent avec l'oxyde de sesquistanniso-

propyle des sels bien cristallisés. L'acide *acétique* forme de belles aiguilles tout à fait semblables à celles de l'acétate de sesquistanpropyle ; les acides *formique* et *butyrique* se comportent d'une manière analogue, et donnent des sels qui présentent avec l'acétate la plus grande ressemblance.

Il faut remarquer, d'une manière générale, que les combinaisons stanniso-propyliques sont plus fusibles et plus volatiles que les composés correspondants stannopropyliques ; ce résultat est conforme à celui que présente d'ordinaire l'examen comparatif des composés propyliques et isopropyliques.

SESQUISTANNISOBUTYLE OU STANTRIISOBUTYLE $[Sn^2(C^8H^9)^3]$ ET SES COMPOSÉS

§ 246. — OXYDE DE SESQUISTANNISOBUTYLE $[Sn^2(C^8H^9)^3O]$

Lorsqu'on chauffe dans une cornue un mélange d'iodure de sesquistanniso-butyle, avec une solution concentrée de potasse caustique et des morceaux de cet alcali, il se dégage des vapeurs très denses qui se condensent en un liquide alcalin, incolore et pesant. Ce corps, qui reste liquide à la température ordinaire, bout entre 311 et 314 degrés ; c'est l'hydrate d'oxyde de sesquistannisobutyle, $Sn^2(C^8H^9)^3O,HO$. Il donne avec les acides des sels bien cristallisés, parmi lesquels les *acétate* et *formiate* présentent la plus grande analogie avec les composés correspondants de sesquistannéthyle et de sesquistanpropyle.

§ 247. — IODURE DE SESQUISTANNISOBUTYLE $[Sn^2(C^8H^9)^3I]$

Lorsqu'on mélange avec un excès d'iodure d'isobutyle, un alliage d'étain et de 8 à 10 pour 100 de sodium, préalablement réduit en poudre, il n'y a aucune action à la température ordinaire ; mais, si l'on introduit la matière dans un matras chauffé muni d'un réfrigérant ascendant, l'attaque est complète au bout de douze à quinze heures ; il arrive quelquefois qu'après une demi-heure ou une heure de chauffe il se produit un mouvement tumultueux, l'action est alors en grande partie accomplie. On obtient de la sorte une poudre humide, d'un brun verdâtre, qu'on épuise par l'éther ; le liquide filtré, évaporé au bain-marie, donne, quand l'éther est entièrement chassé, un résidu qui, soumis à la distillation, laisse dégager entre 280 et 285 degrés un liquide qui est l'iodure de sesquistannisobutyle. Il possède une odeur irritante, et bout entre 284 et 286 degrés.

Quand on emploie l'alliage de sodium et d'étain en excès, on obtient, en traitant par l'éther, une liqueur qui, outre l'iodure précédent, renferme les radicaux à l'état de liberté.

SESQUISTANNAMYLE OU STANTRIAMYLE [$Sn^2(C^{10}H^{11})^3$] ET SES COMPOSÉS

§ 248. — OXYDE DE SESQUISTANNAMYLE [$Sn^2(C^{10}H^{11})^3O$]

L'iodure de sesquistannamyle, chauffé dans une cornue avec une solution très concentrée de potasse mélangée de potasse en morceaux, laisse dégager des vapeurs blanches épaisses, qui, reçues dans un récipient tubulé, s'y condensent en un liquide pesant, incolore, très limpide et très alcalin. C'est de l'oxyde hydraté de sesquistannamyle, $Sn^2(C^{10}H^{11})^3O,HO$.

Il demeure liquide à zéro, et bout entre 335 et 338 degrés en éprouvant une décomposition partielle. L'acide *acétique* s'y combine en donnant un sel cristallisé, tantôt en longues aiguilles présentant avec les acétates de sesquistannéthyle et de sesquistanpropyle la plus parfaite ressemblance, tantôt se séparant en larges écailles nacrées très brillantes. L'acide *formique* se comporte d'une manière analogue.

§ 249. — IODURE DE SESQUISTANNAMYLE [$Sn^2(C^{10}H^{11})^3I$]

Quand on fait un mélange d'iodure d'amyle en excès, avec de l'alliage d'étain à 10 pour 100 de sodium, la température s'élève très légèrement, mais il suffit de chauffer au bain-marie, pendant huit ou dix heures, la matière placée dans un matras muni d'un réfrigérant ascendant, pour compléter la réaction. On obtient ainsi un liquide doué d'une odeur légèrement irritante, rappelant surtout celle des composés amyliques. Quand on le distille, il passe quelques gouttes entre 140 et 150 degrés, puis la température monte rapidement à 295 degrés, et la presque totalité du produit se volatilise entre 295 et 305 degrés, tout en éprouvant une altération très appréciable. Le liquide ainsi condensé est l'iodure de sesquistannamyle.

Cet iodure est presque incolore et très limpide ; il bout entre 302 et 305 degrés ; son odeur irritante, très faible, est bien différente de celle des iodures de sesquistannéthyle et de sesquistanpropyle. Les sels d'argent le décomposent en donnant de l'iodure d'argent et les sels correspondants de sesquistannamyle.

Quand l'iodure d'amyle est chauffé en présence d'un excès de l'alliage d'étain et de sodium, on obtient, en même temps que de l'iodure de sesquistannamyle, un radical stanné à l'état de liberté.

SESQUISTANNOIODODIÉTHYLE

§ 250. — SESQUISTANNOIODODIÉTHYLE [$Sn^2(C^4H^5)^2I$]

On peut le regarder comme se rattachant au sesquistannéthyle, dont il dériverait par substitution d'un équivalent d'iode à un du groupement C^4H^5.

M. Cahours l'a vu se former quand on traite le sesquistannéthyle par l'iode ; il se produit de l'iodure de sesquistannéthyle, et en outre un liquide d'une odeur excessivement forte, qu'on rencontre également dans les produits de l'action des alliages de sodium et d'étain sur l'éther iodhydrique.

Le stannoiododiéthyle est un liquide incolore, très mobile, bouillant entre 240 et 250 degrés ; sa densité est 1,8. L'ammoniaque le décompose en précipitant un oxyde blanc floconneux.

Chauffé avec un excès d'iode, il se transforme en iodure de stannéthyle.

SESQUISTANDIÉTHYLPHÉNYLE

§ 251. — SESQUISTANDIÉTHYLPHÉNYLE $[Sn^2(C^4H^5)^2(C^{12}H^5)]$

Ce composé se rattache au sesquistannéthyle par substitution d'un groupement $C^{12}H^5$ à C^4H^5. On ne connaît que son chlorure, qui se produit dans l'action du bichlorure d'étain sur le stannotriéthylphényle, $Sn(C^4H^5)^2,Sn(C^4H^5)(C^{12}H^5)$ (§ 258).

Les deux liquides mélangés sont introduits dans un appareil à reflux, et on fait bouillir ; après refroidissement on obtient une masse cristalline, mélange de chlorure de stannéthyle et de chlorure de sesquistandiéthylphényle :

$$Sn(C^4H^5)^2,Sn(C^4H^5)(C^{12}H^5) + SnCl^2 = Sn(C^4H^5)Cl + Sn^2(C^4H^5)^2(C^{12}H^5)Cl.$$

Le mélange des deux chlorures est traité par une quantité d'acide chlorhydrique étendu, insuffisante pour tout dissoudre ; le chlorure de sesquistandiéthylphényle reste sous la forme d'une huile qui ne se solidifie que par le froid. On la reprend par l'éther, on évapore à cristallisation, et on sèche les cristaux dans le vide.

Le chlorure de sesquistandiéthylphényle cristallise en lames rhomboïdales, peu solubles dans l'eau et l'acide chlorhydrique étendu, mais se dissolvant bien dans l'alcool et l'éther. Il fond à 44 degrés ; l'ammoniaque en précipite un oxyde insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, mais se dissolvant dans les acides qu'il sature, en donnant des sels.

COMBINAISONS DE LA FORME $Sn(C^{2n}H^{2n+1})^2$.

Ces composés diffèrent essentiellement de ceux qui précèdent, ils ne se comportent plus comme des métaux, mais bien comme des corps saturés, incapables de se combiner à d'autres corps par voie d'addition. Ils ne s'unissent pas à l'oxygène, ni au chlore, au brome ou à l'iode, mais ils peuvent, sous leur influence

et dans certaines conditions, reproduire les combinaisons de formule $Sn(C^{2n}H^{2n+1})$ ou $Sn(C^{2n}H^{2n+1})^3$.

Ce sont en général des huiles à odeur éthérée, insolubles dans l'eau, solubles dans l'acool et l'éther.

DISTANNÉTHYLE $[Sn(C^4H^5)^2]$ OU STANNOTÉTRÉTHYLE $[Sn^2(C^4H^5)^4]$

§ 252. — DISTANNÉTHYLE

Préparation. — 1° Le stannéthyle soumis à l'action de la chaleur distille à 150 degrés, mais en se décomposant; de l'étain se sépare, et l'on recueille dans le récipient une huile incolore très mobile, que l'on purifie par une nouvelle rectification, et qui présente la composition $Sn(C^4H^5)^2$.

2° Quand on ajoute peu à peu de l'iodure de stannéthyle cristallisé à une solution éthérée de zinc éthyle, en ayant soin de maintenir ce dernier en excès, on obtient un liquide sirupeux qui commence à bouillir à 70 degrés, puis le point d'ébullition s'élève rapidement à 180 degrés; la majeure partie de la matière passe entre 180 et 200 degrés, et il reste finalement un résidu d'iodure de zinc solide, retenant un peu de zinc éthyle. Le liquide distillé, lavé avec de l'acide acétique étendu, séché sur du chlorure de calcium et distillé de nouveau, passe en presque totalité à 181 degrés et constitue le distannéthyle. On a :

$$Sn(C^4H^5)I + Zn(C^4H^5) = ZnI + Sn(C^4H^5)^2.$$

3° On introduit du zinc éthyle dans un ballon que l'on refroidit, puis on ajoute par petites portions du protochlorure d'étain, fondu et anhydre, jusqu'à ce qu'une goutte du liquide, prise au bout d'une baguette, ne fume plus à l'air, puis on distille. Le produit, condensé, est traité par l'eau, qui détruit le zinc éthyle en excès, puis par l'acide sulfurique étendu, qui dissout l'oxyde de zinc; le distannéthyle se dépose sous la forme d'une huile dense :

$$2[Zn(C^4H^5)] + 2\,SnCl = Sn(C^4H^5)^2 + 2\,ZnCl + Sn.$$

Propriétés. — Le distannéthyle est une huile incolore, limpide, d'une saveur métallique, d'une odeur éthérée bien différente de celle des autres composés de l'éthyle et de l'étain, et se rapprochant de l'odeur de l'oxyde de stannéthyle; il bout à 181 degrés et distille sans altération, bien différent en cela du stannéthyle qui, à 150 degrés, se dédouble en distannéthyle et étain. Il ne se solidifie pas à — 13 degrés. Sa densité à 23 degrés est 1,187; sa densité de vapeur 8,021 correspond à $Sn(C^4H^5)^2 = 2$ vol.

Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther, très inflammable, et brûle avec une flamme fuligineuse bordée de blanc, en donnant des fumées blanches

de bioxyde d'étain. L'ammoniaque, l'oxygène, l'acide carbonique, l'acide sulfhydrique, ne l'attaquent pas à la température ordinaire ; au contact de l'air il absorbe l'acide sulfureux en donnant des cristaux de sulfate de sesquistannéthyle; le sodium, le magnésium, l'aluminium n'agissent pas sur lui, même à 180 degrés ; il en est de même de l'acétone et de l'éther éthyloxalique.

Enfin le distannéthyle est un composé saturé incapable de se combiner par voie d'addition avec l'oxygène, le chlore, le brome, etc... mais, soumis à l'action de l'un de ces corps, il perd de l'éthyle, qui se dégage sous forme d'oxyde ou de chlorure, et en même temps il repasse à l'état de monostannéthyle ou de sesquistannéthyle, qui eux sont aptes à contracter des combinaisons par voie d'addition et à reproduire les produits que nous avons étudiés plus haut.

Réactions qui permettent de passer du distannéthyle aux composés du sesquistannéthyle ou du stannéthyle. — 1° Le distannéthyle dissout l'iode en prenant une couleur brun foncé qui disparaît peu à peu ; si l'on en ajoute assez pour que cette teinte demeure persistante, le distannéthyle demeurant en excès, puis qu'on distille, tout en prenant la précaution de refroidir de temps à autre la cornue par des affusions d'eau froide pour empêcher la température de trop s'élever, il se forme de l'iodure de sesquistannéthyle :

$$2[Sn(C^4H^5)^2] + I^2 = C^4H^5I + Sn^2(C^4H^5)^3I.$$

Si l'on double la quantité d'iode, et qu'au lieu de refroidir on favorise la réaction en chauffant doucement, il y a séparation d'une nouvelle quantité d'iodure d'éthyle, et l'on obtient de beaux prismes incolores d'iodure de stannéthyle :

$$Sn(C^4H^5)^2 + I^2 = C^4H^5I + Sn(C^4H^5)I.$$

Enfin, avec un excès d'iode on n'obtient que de l'iodure d'étain :

$$Sn(C^4H^5)^2 + 4I = 2(C^4H^5)I + SnI^2,$$

résultat obtenu en chauffant en vase clos le distannéthyle et l'iode en excès ; on passe ainsi du distannéthyle au sesquistannéthyle et au stannéthyle.

On peut du reste repasser du sesquistannéthyle au stannéthyle par un procédé analogue. Si on laisse tomber des cristaux d'iode dans de l'iodure de sesquistannéthyle pur, ils se dissolvent et la température s'élève ; si l'on chauffe légèrement alors, en ajoutant de l'iode jusqu'à coloration permanente, on obtient deux produits faciles à séparer : l'un est l'iodure d'éthyle, bouillant entre 70 et 75 degrés ; l'autre, qui cristallise en beaux prismes, est l'iodure de stannéthyle :

$$Sn^2(C^4H^5)^3I + 2I = 2[Sn(C^4H^5)I] + (C^4H^5)I.$$

Le brome donne lieu à une réaction toute semblable.

2° Le distannéthyle traité par le bichlorure d'étain permet encore de revenir au sesquistannéthyle et au stannéthyle ; on a en effet :

$$Sn(C^4H^5)^2 + SnCl^2 = 2[Sn(C^4H^5)Cl],$$

et :

$$3[Sn(C^4H^5)^2] + SnCl^2 = 2[Sn^2(C^4H^5)^3Cl].$$

3° Enfin les acides concentrés permettent d'arriver à un résultat du même ordre. Le distannéthyle, chauffé avec de l'acide chlorhydrique concentré, se décompose en donnant de l'hydrure d'éthyle, et une huile volatile à odeur irritante, le chlorure de sesquistannéthyle :

$$2[Sn(C^4H^5)^2] + HCl = Sn^2(C^4H^5)^3Cl + C^4H^6.$$

Le sesquistannéthyle peut être décomposé à son tour et donner du chlorure de stannéthyle ·

$$Sn^2(C^4H^5)^3Cl + HCl = 2[Sn(C^4H^5)Cl] + C^4H^6.$$

4° Le sesquistannéthyle lui-même, chauffé avec de l'acide chlorhydrique concentré, donne un gaz brûlant avec une flamme éclairante, et une huile qui se solidifie en refroidissant ; on purifie ce dernier produit en le faisant recristalliser dans l'eau bouillante additionnée d'acide chlorhydrique, et on obtient alors des cristaux de chlorure de stannéthyle mêlés avec un peu de chlorure de sesquistannéthyle ; on élimine ce dernier en traitant par l'ammoniaque, filtrant, lavant le précipité et le redissolvant dans l'acide chlorhydrique étendu, puis faisant cristalliser, ce qui donne du chlorure de stannéthyle fondant à 85 degrés :

$$Sn^2(C^4H^5)^3 + 2HCl = 2[Sn(C^4H^5)Cl] + C^4H^6 + H.$$

DISTANMÉTHYLE $[Sn(C^2H^3)^2]$ OU STANTÉTRAMÉTHYLE $[Sn^2(C^2H^3)^4]$

§ 253. — DISTANMÉTHYLE

Préparation. — 1° Le liquide que l'on obtient en faisant agir l'iodure de méthyle sur un alliage de 100 d'étain pour 20 de sodium, donne, outre le stanméthyle qui bout vers 190 degrés, une première partie qui passe entre 140 et 145 degrés et qui est du standiméthyle impur.

2° On l'obtient aussi lorsqu'on fait réagir le zinc méthyle sur l'iodure de sesquistanméthyle :

$$Sn^2(C^2H^3)^3I + Zn(C^2H^3) = Sn^2(C^2H^3)^4 + ZnI.$$

3° Il se produit encore quand on traite ce même iodure par du sodium :

$$4[Sn^2(C^2H^3)^3I] + 4Na = 3[Sn^2(C^2H^3)^4] + 4NaI + Sn^2.$$

Il est à remarquer que dans les mêmes conditions, l'iodure de sesquistannéthyle donne du sesquistannéthyle, $Sn^2(C^4H^5)^3$. Ou bien ici le sesquistanméthyle ne se forme pas, ou bien il est immédiatement décomposé.

4° Enfin l'éthylate de soude sec décompose l'iodure de sesquistanméthyle, en donnant une petite quantité d'éthylate de stanméthyle :

$$Sn(C^2H^3)^3I + C^4H^5NaO^2 = C^4H^5[Sn^2(C^2H^3)^3]O^2 + NaI,$$

mais le produit principal de la réaction est du distanméthyle.

Propriétés. — Le distanméthyle est un liquide doué d'une odeur éthérée, bien différente de celle du sesquistanméthyle et de ses composés ; il est insoluble dans l'eau et bout entre 140 et 145 degrés (Cahours), à 78 degrés d'après Ladenburg. Sa densité est 1,3138 ; sa densité de vapeur prise par la méthode de Hoffmann dans la vapeur d'eau est 6,0, la densité théorique étant 6,15. Traité par l'iode, il donne un mélange d'iodures de méthyle et de sesquistanméthyle.

Action physiologique exercée par les composés des stannéthyles et stanméthyles. — MM. Jolyet et André Cahours ont essayé les iodure, chlorure et sulfate de stannéthyle et de sesquistannéthyle, ainsi que le distannéthyle.

Ces composés administrés à l'intérieur, ou en injections hypodermiques, portent tous leur action sur les centres nerveux dont ils engourdissent les propriétés en produisant un état de stupeur tout particulier, mais à des degrés divers. A dose égale, l'ordre de stupéfaction est le suivant : sels de sesquistannéthyle, distannéthyle, sels de stannéthyle ; ces derniers ont surtout des propriétés purgatives énergiques. Tous altèrent plus ou moins la constitution du sang qui devient moins coagulable. Dans quelques cas (sulfate de sesquistanméthyle) le sang ne se coagule plus, et au sortir de la veine il se sépare en sérum et en globules cohérents entre eux.

DISTANPROPYLE $[Sn(C^6H^7)^2]$ OU STANTÉTRAPROPYLE $[Sn^2(C^6H^7)^4]$

§ 254. — DISTANPROPYLE

Préparation. — Il se produit quand on fait agir le zinc-propyle sur l'iodure de sesquistanpropyle. Les deux corps mélangés à froid réagissent très lentement l'un sur l'autre ; mais, si l'on chauffe pendant quelques heures au

bain-marie le mélange enfermé dans un tube scellé, la réaction se complète, il se forme du distanpropyle et de l'iodure de zinc :

$$Sn^2(C^6H^7)^3I + Zn(C^6H^7) = 2\,[Sn(C^6H^7)^2] + ZnI.$$

Le produit de la réaction étant traité par une solution aqueuse de potasse en excès, le distanpropyle se sépare.

Propriétés. — C'est un liquide incolore et mobile, doué d'une odeur à la fois éthérée et piquante ; sa densité à 14 degrés est 1,179 ; il bout entre 222 et 225 degrés. Les acides sulfurique et azotique l'attaquent très vivement sous l'influence d'une douce chaleur, et il se forme des combinaisons cristallisées, sulfate et azotate de sesquistanpropyle.

COMBINAISONS DE LA FORME $Sn^2(C^{2n}H^{2n+1})^4$ RENFERMANT PLUSIEURS RADICAUX DIFFÉRENTS

§ 255. — STANNO-ÉTHYL-TRIMÉTHYLE

$$Sn^2(C^4H^5)(C^2H^3)^3 = Sn(C^2H^3)^2,Sn(C^4H^5)(C^2H^3).$$

Préparation. — Il se forme par l'action du zinc-éthyle sur l'iodure de sesquistanméthyle. On introduit le zinc-éthyle dans un tube fermé par un bout, et l'on fait arriver goutte à goutte de l'iodure de sesquistanméthyle ; le mélange s'échauffe tellement qu'il faut refroidir le tube avec de l'eau froide ; on arrête l'addition d'iodure lorsqu'il reste encore un peu de zinc-éthyle non décomposé, puis on ajoute de l'eau aiguisée d'acide acétique qui détruira le zinc-éthyle en excès, et dissoudra l'oxyde de zinc provenant de son action sur l'eau. Il se sépare alors une huile pesante qu'on lave à l'eau, qu'on dessèche sur du chlorure de calcium fondu, et qu'il ne reste plus qu'à distiller.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, d'une odeur éthérée et légèrement piquante. Sa densité est 1,243 ; il bout entre 125 et 128 degrés ; sa densité de vapeur est 6,715 et correspond à $Sn^2(C^2H^3)^3(C^4H^5) = 4$ volumes, la densité théorique étant 6,683.

L'iode le décompose en donnant de l'éther iodhydrique et de l'iodure de sesquistanméthyle :

$$Sn^2(C^2H^3)^3(C^4H^5) + I^2 = (C^4H^5)I + Sn^2(C^2H^3)^3I.$$

§ 256. — STANNO-DIÉTHYL-DIMÉTHYLE

$$Sn^2(C^4H^5)^2(C^2H^3)^2 = Sn(C^4H^5)^2Sn(C^2H^3)^2$$

Préparation. — On peut l'obtenir en faisant réagir le zinc-méthyle sur

l'iodure de stannéthyle, ou le zinc-éthyle sur l'iodure de stanméthyle ; on obtient ainsi deux produits identiques.

1° L'iodure de stannéthyle est dissous dans l'alcool absolu, et l'on ajoute du zinc-méthyle goutte à goutte ; il se forme une huile qui bout à 175 degrés d'une manière à peu près constante (Morgunoff), à 145 degrés d'après Frankland. En la dissolvant dans l'éther, puis évaporant la solution dans le vide au-dessus d'acide sulfurique, il reste un liquide incolore oléagineux, on a :

$$Sn(C^4H^5)I + Zn(C^2H^3) = SnI + Sn(C^4H^5)(C^2H^3).$$

2° On dissout dans l'alcool absolu, de l'iodure de stanméthyle, et on le traite par du zinc-éthyle ajouté peu à peu ; il se sépare une huile ayant toutes les propriétés de la précédente.

Propriétés. — Le stanno-diéthyl-diméthyle est un liquide incolore, éthéré, ayant une odeur qui rappelle celle de l'essence de térébenthine ; il ne se solidifie pas à — 13 degrés, sa densité à 19 degrés est 1,2603, et 1,2319 d'après Frankland ; sa densité de vapeur est 6,838 ; l'iode lui enlève du méthyle, et, s'il est en excès, donne de l'iodure de stannéthyle bouillant à 245 degrés :

$$Sn^2(C^4H^5)^2(C^2H^3)^2 + 4I = 2(C^2H^3)I + 2[Sn(C^4H^5)I].$$

§ 257. — STANNO-MÉTHYL-TRIÉTHYLE

$$Sn^2(C^4H^5)^3(C^2H^3 = Sn(C^4H^5)^2, Sn(C^4H^5)(C^2H^3)$$

L'iodure de sesquistannéthyle mélangé avec du zinc-méthyle, donne lieu à une élévation de température assez considérable, aussi l'on doit faire le mélange avec précaution en maintenant le zinc-méthyle en excès. Une fois la réaction achevée, on traite le liquide par de l'eau acidulée avec de l'acide acétique qui détruit le zinc-méthyle non attaqué, et on achève la purification comme aux cas précédents.

On obtient de la sorte un liquide incolore, d'une odeur faiblement éthérée et bouillant entre 162 et 163 degrés ; l'iode le décompose en donnant de l'éther méthyliodhydrique et de l'iodure de sesquistannéthyle.

§ 258. — STANNO-TRIÉTHYL-PHÉNYLE

$$Sn^2(C^4H^5)^3(C^{12}H^5 = Sn(C^4H^5)^2, Sn(C^4H^5)(C^{12}H^5)$$

Préparation. — Quand on traite par le sodium un mélange de bromo-benzine et d'iodure de sesquistannéthyle dissous dans son volume d'éther, en empêchant la température de s'élever, il se sépare au bout de quelques jours des quantités considérables de bromure et d'iodure de sodium, et la solution abandonne par l'évaporation un liquide qui est le stannotriéthylphényle à peu près pur ; on le rectifie en le distillant dans un courant d'hydrogène.

Propriétés. — C'est un liquide incolore, assez réfringent, et dont l'odeur n'est pas désagréable ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool absolu e dans l'éther. Sa densité est 1,2639 ; il bout à 254 degrés sans s'altérer. Ses vapeurs s'oxydent à l'air, et il brûle avec une flamme fuligineuse ; l'acide azotique fumant l'attaque vivement à chaud en se colorant tout d'abord en rouge.

Il réduit le nitrate d'argent, dissous dans l'alcool ; il se forme de l'azotate de sesquistannéthyle, et du diphényle :

$$Sn^2(C^4H^5)^3(C^{12}H^5) + AgO,AzO^5 = Sn^2(C^4H^5)^3O,AzO^5 + C^{24}H^{10} + Ag.$$

L'acide chlorhydrique le décompose en benzine et chlorure de sesquistannéthyle :

$$Sn^2(C^4H^5)^3(C^{12}H^5) + HCl = Sn^2(C^4H^5)^3Cl + C^{12}H^6.$$

L'iode l'attaque avec élévation de température, et donne un mélange, difficile à séparer, d'iodure de sesquistannéthyle, et de benzine iodée, mais pas d'iore d'éthyle.

Il s'échauffe très notablement quand on le met en contact avec du bichlorure d'étain, et l'on ne doit faire le mélange que goutte à goutte ; après refroidissement, la matière se solidifie, elle contient un mélange de chlorure de stannéthyle et de chlorure de sesquistandiéthylphényle :

$$Sn^2(C^4H^5)^3(C^{12}H^5) + SnCl^2 = Sn(C^4H^5)Cl + Sn^2(C^4H^5)^2(C^{12}H^5)Cl.$$

Nous avons dit plus haut (§ 252) comment on isole ce dernier

COMBINAISONS ANILIQUES DE L'ÉTAIN

L'étain donne deux composés aniliques qui ont été découverts et étudiés par M. Hugo Schiff : le *stannosanile*

$$C^{12}H^6SnAz = Az\left\{\begin{array}{l}C^{12}H^5\\ Sn\\ H\end{array}\right.$$

et le *stannicanile*

$$C^{24}H^{12}SnAz^2 = Az^2\left\{\begin{array}{l}(C^{12}H^5)^2\\ H^2\\ Sn\end{array}\right.$$

§ 259. — STANNOSANILE

Le chlorhydrate de stannosanile $Az[(C^{12}H^5)HSn]HCl$ s'obtient en mélangeant

équivalents égaux de protochlorure d'étain et d'aniline. On observe une faible élévation de température, et, au bout de quelques heures, on obtient une masse cristalline, un peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool, mais que ces liquides décomposent à chaud. La combinaison sèche est inaltérable à l'air ; sous l'influence de la chaleur, elle fond sans se décomposer, et se prend par le refroidissement en une masse de petites aiguilles disposées en gerbes ; quand ou chauffe davantage, la masse se colore, et l'alcool en extrait des traces de chlorhydrate de rosaniline qui peuvent être attribuées à la formation d'une très faible quantité de bichlorure d'étain.

§ 260. — STANNICANILE

Le chlorhydrate de stannicanile $Az^2[(C^{12}H^5)^2H^2Sn]HCl$ s'obtient en combinant 2 équivalents d'aniline avec 1 de bichlorure d'étain ; il se dégage une très grande quantité de chaleur, et, pour éviter des explosions, il faut maintenir dans un mélange réfrigérant le vase où se fait l'opération ; en prenant cette précaution, on obtient une masse cristalline parfaitement blanche, mais on y réussit difficilement.

Il est plus simple d'ajouter l'aniline goutte à goutte à une solution de bichlorure d'étain dans la benzine ; on voit se déposer immédiatement une poudre blanche cristalline de chlorhydrate de stannicanile, insoluble dans la benzine. Il se dissout dans l'aniline, qui par évaporation le dépose en fines aiguilles, inaltérables à l'air ; l'eau le décompose et précipite du bioxyde d'étain hydraté.

Si l'on chauffe une petite quantité de chlorhydrate de stannicanile, on peut le fondre sans le décomposer ; sur une masse un peu plus forte on observe une destruction accompagnée de la formation de plusieurs produits : des chlorhydrates d'ammoniaque, d'aniline et de rosaniline, de l'aniline libre, et du protochlorure d'étain. Le chlorhydrate de stannicanile, chauffé dans un courant d'acide carbonique bien sec et bien privé d'oxygène, donne naissance à de la fuchsine.

MÉTALLURGIE DE L'ÉTAIN

MINERAIS D'ÉTAIN

§ 261. — NATURE ET GISEMENT DES MINERAIS D'ÉTAIN

Pline rapporte que le minerai d'étain se trouvait dans la Galice et dans la Lusitanie, sur un sol sablonneux et à fleur de terre, qu'il est noir et mélangé de petites pierres.

On le rencontre assez abondamment en Chine, en Perse et aux Indes dans

des terrains d'alluvions faciles à exploiter, ce qui explique son emploi chez les nations asiatiques les plus anciennes.

Le seul minerai d'étain assez abondant pour être exploité est le bioxyde d'étain (*cassitérite, zinnerz, zinnstein, pierre d'étain*), tantôt en cristaux nets ou en macles (*bec d'étain*), tantôt en rognons ou en masses mamelonnées. C'est l'un des minerais métalliques les plus anciens; il se rencontre le plus souvent dans les granits, porphyres et schistes les plus âgés, en filons ou en amas plus ou moins puissants. On en trouve aussi dans les sables d'alluvion provenant de la destruction lente des roches stannifères; sa grande densité le fait se rassembler dans les parties basses de ces alluvions, et l'étain qui provient de ces minerais, celui de Banka par exemple, est le plus souvent d'une grande pureté.

L'étain n'est pas très répandu. Les principales exploitations ont lieu dans les anciennes mines de Devon et de Cornouailles, à Altenberg en Saxe, à Zinnwald et à Schlachenwalder en Bohême, enfin en Espagne. La France ne possède que peu de gîtes d'étain oxydé; on en a trouvé à Vautry près de Limoges, à Piriac près de Nantes, dans la Creuse, dans le Morbihan à Vilder. La mine de Piriac, à l'embouchure de la Loire sur le rivage même de l'Océan, et celle de Vautry, sont seules exploitées actuellement, et leur production est insignifiante.

Hors d'Europe, le minerai d'étain existe au Mexique, au Chili, et surtout dans la presqu'île de Malacca; les gisements de Banca, les plus riches de tous, ont été découverts au commencement du siècle dernier; enfin l'Australie en fournit aussi de notables quantités.

L'étain ne se rencontre pas à l'état natif; cependant Hermann a annoncé l'avoir trouvé allié à l'or de Sibérie; on connaît également l'association de l'or à l'étain, ou à l'oxyde d'étain, dans certaines mines de la Virginie, et dans les sables stannifères de l'Etang de Cieux (Haute-Vienne).

§ 262. — ESSAI DES MINERAIS

Les minerais d'étain sont constitués par de l'acide stannique mélangé avec une certaine quantité de substances étrangères.

1° Le minerai, réduit en poudre impalpable, est additionné de 3 fois son poids de soufre et d'autant de carbonate de soude sec, puis le mélange, introduit dans un creuset de porcelaine, est chauffé, doucement d'abord, pour chasser l'excès de soufre, puis plus fort jusqu'à ce que la matière soit en fusion. On traite le creuset refroidi par de l'eau qui désagrège son contenu, on filtre pour séparer les sulfures insolubles, et la liqueur claire, qui renferme tout l'étain à l'état de sulfostannate, est sursaturée par de l'acide chlorhydrique étendu. Le bisulfure d'étain se précipite avec un peu de sulfure d'arsenic, on le sèche et on le grille; l'arsenic se volatilise, et l'étain reste sous la forme de bioxyde qu'il n'y a plus qu'à peser.

2° On traite par l'eau régale 5 grammes de minerai finement pulvérisé, puis on calcine le résidu avec du charbon, et la masse réduite en poudre est reprise par de l'acide chlorhydrique qui dissout tout l'étain. Cette liqueur, dans laquelle on plonge une lame de zinc, y dépose tout son étain sous la forme d'une

matière grise, spongieuse, qui s'en détache facilement ; après l'avoir bien lavée, on la fond sous une couche d'acide stéarique, et on pèse le bouton d'étain ainsi obtenu. On peut aussi fondre l'étain réduit, avec du cyanure de potassium.

La précipitation de l'étain par le zinc se fait rapidement, et peut s'effectuer dans une solution encore fortement acide ; on obtient, suivant le degré de concentration de la liqueur, des aiguilles brillantes, des écailles unies ou à bords dentelés, des feuilles de fougère, enfin une mousse ou un dépôt boueux qui, traversé par les bulles d'hydrogène, a tout à fait l'aspect d'une éponge grise ; ce dernier état, qui correspond à une dissolution très étendue d'étain, caractérise toujours la fin d'une précipitation. Il est bon de prendre le zinc sous la forme d'un bouton suspendu par un fil de cuivre au sein du liquide ; l'étain se précipite sur lui en formant une enveloppe non adhérente, de laquelle on sépare très aisément le zinc retenant à sa surface les impuretés correspondantes à la partie dissoute ; cet étain lavé, puis comprimé, est fondu sous une couche d'acide stéarique.

Cette méthode d'essai est applicable aux minerais les plus divers ; les roches encaissantes qui font partie des gangues (*granit, porphyre, schistes*, etc.), les minéraux pierreux (*quartz, feldspath, tourmaline, micas, fluorine, chlorite*), les minéraux métalliques (*pyrite de fer, mispickel, cuivre pyriteux, cuivre sulfuré, blende, oxyde de fer, wolfram*), ne s'opposent pas à son application.

3° Le minerai finement pulvérisé est traité par l'eau régale, puis desséché, enfin on calcine avec un mélange de charbon et de cyanure de potassium. On obtient immédiatement ainsi un culot d'étain métallique que l'on pèse.

§ 263. — PRÉPARATION DES MINERAIS

Le bioxyde d'étain naturel (*cassitérite*) a une densité comprise entre 6,8 et 7. Mais il est accompagné d'un certain nombre de minéraux qu'il faut avant tout éliminer. Ce sont les *pyrites de fer* (densité 5,0), les *pyrites de cuivre* (densité 4,8), l'*arséniure de fer* (densité 6), les *cuivres gris* ou *sulfoarsénites* et *sulfoantimonites de fer, zinc, cuivre* et *argent* (densité 5,5), le *wolfram*, le *sulfure de molybdène*, la *galène*, la *blende*, l'*oxyde magnétique de fer* ; quant à la gangue, elle est formée principalement de *quartz, sable, spath fluor* et *mica*.

Lavage du minerai. — On commence par trier et bocarder les minerais, puis on les soumet au lavage sur des tables, pour séparer les gangues pierreuses qui les accompagnent. Ce lavage se fait ou bien sur des tables dormantes, ou bien sur des tables tournantes ; on emploie surtout à cet effet en Angleterre une table de forme particulière, le *rund-buddle*. C'est une sorte de table dormante circulaire, à surface conique ; le minerai et l'eau arrivent au sommet du cône, et la forme conique, diminuant la vitesse de l'eau à mesure qu'on s'éloigne du sommet, facilite le dépôt des minerais par ordre de densité ; la surface conique est constamment balayée par une toile ou par des balais qui la touchent suivant une génératrice, et qui reçoivent un mouvement de rotation

autour de l'axe du cône. On donne parfois à cet appareil des dimensions énormes, ce qui permet de laver des quantités considérables de minerais, mais leur classement est complexe et assez défectueux, et il ne présente pas la netteté de celui que fournissent les tables tournantes.

Les minerais d'alluvions soigneusement lavés acquièrent une richesse suffisante pour être immédiatement soumis à la réduction; ceux qui contiennent 1/2 pour 100 d'oxyde, peuvent être amenés à renfermer après lavage jusqu'à 50 pour 100 d'étain.

Lavage et grillage combinés. — Il n'en est pas de même des minerais de filons auxquels on doit enlever d'abord autant que possible le fer, le soufre et l'arsenic. Pour cela faire, les minerais au sortir de la table sont soumis à un grillage soigné dans des fours à réverbère ; les pyrites cuivreuses, ferrugineuses et arsenicales sont décomposées, et l'on recueille l'arsenic sous la forme d'acide arsénieux dans des chambres de condensation interposées entre le four de grillage et sa cheminée. Le grillage dure environ sept heures, après lesquelles on soumet le minerai grillé à un nouveau lavage sur les tables ; celui-ci a pour effet de séparer les matières altérées par le grillage, et l'oxyde de fer pulvérulent, qui sont devenus plus légers. Il arrive cependant que le minerai bien lavé renferme encore souvent, surtout dans ses parties les plus fines, de l'oxyde de fer magnétique sous la forme d'une poudre brune presque aussi lourde que le minerai ; mais, si l'on a à sa disposition de l'acide chlorhydrique, on peut se débarrasser à peu de frais de cet oxyde, en évitant les grillages et lavages répétés qui sont toujours longs et dispendieux. Pour cela on chauffe le minerai d'étain dans un four, et on le jette tout chaud dans un réservoir en pierre siliceuse contenant de l'acide chlorhydrique concentré, jusqu'à ce que le tout arrive à l'ébullition ; on couvre alors les réservoirs et on laisse digérer pendant douze heures ; l'acide chlorhydrique dissout une grande partie de l'oxyde de fer, et ce qui reste, devenu plus volumineux et plus léger, est facilement séparé par un lavage mécanique.

Séparation du wolfram. — Les minerais de Saxe, de Bohême et de Cornouailles renferment des quantités notables de wolfram ; après les avoir lavés et grillés comme on vient de le dire, on les étend en couches sur la sole d'un four à réverbère, puis, quand le minerai est au rouge vif, on y jette 10 pour 100 de son poids de carbonate de soude; on brasse bien et l'on maintient le mélange au rouge pendant trois ou quatre heures. Le minerai d'étain n'est pas attaqué, mais le wolfram donne naissance à du tungstate de soude, que l'on extrait en traitant la matière refroidie par de l'eau bouillante.

TRANSFORMATION DES MINERAIS EN ÉTAIN COMMERCIAL

On effectue la réduction des minerais en les mélangeant avec du charbon, puis

en chauffant le tout soit dans des fourneaux à manche, soit dans des fours à réverbère.

§ 264. — TRAITEMENT AU FOURNEAU A MANCHE

Les fourneaux employés pour la fusion de l'étain ont 4 à 5 mètres de hauteur au-dessus de la sole ; le massif, bâti en briques, a la forme d'un prisme à base

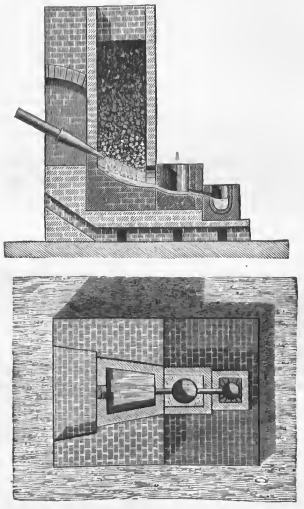


FIG. 2.

carrée un peu moins large que haut, et le gueulard, sensiblement rond, a 50 centimètres de diamètre.

L'intérieur du fourneau est formé d'un cylindre vertical de fonte (fig. 2) revêtu

d'argile, et présentant vers le bas une ouverture située un peu au-dessus de la sole du fourneau; elle donne passage à une tuyère dans laquelle se rend la buse d'un soufflet (*mancha* en catalan), alimenté par une machine soufflante. Au niveau de la sole le cylindre présente une échancrure au-dessous de laquelle se trouve un bassin; un second placé à côté du premier, est à un niveau un peu inférieur. Ces bassins sont en brique ou en fonte.

On mélange le minerai et le combustible, dans la proportion d'environ 6 kilogrammes de minerai pour 1 litre et demi de charbon de bois léger, et l'on passe au four environ 52 kilogrammes de minerai par heure; l'étain réduit s'écoule dans le premier bassin de réception destiné à recueillir les scories, de là il passe dans le second bassin, d'où on le retire avec des cuillers de fer pour le couler dans des moules au moment où il est près de se solidifier. L'étain qui se trouve à la partie supérieure est le plus pur, celui qui reste au fond de la chaudière contient des métaux étrangers.

Les scories de la fonte du minerai renferment encore 25 pour 100 d'étain; on les mélange avec des crasses d'affinage (§ 266), et on les fond avec leur poids de scories de forges, dans un petit fourneau à manche de $1^m,60$ de haut; le fer réduit les scories d'étain, et le métal coulant est reçu dans un bassin de réception.

Ce mode de traitement est appliqué en particulier aux minerais de Saxe, de Bohême et des Indes, ainsi qu'aux minerais de Cornouailles qu'on retire par lavage des sables d'alluvions.

§ 265. — TRAITEMENT AU FOUR A RÉVERBÈRE

Ce procédé permet de réduire les minerais de Cornouailles provenant de filons. Les fours à réverbère (fig. 3-4) sont à une seule chauffe, et présentent une voûte très surbaissée, dont le point le plus haut n'est qu'à $0^m,50$ au-dessus de la sole. Celle-ci est légèrement concave, et de sa partie la plus basse part un conduit qui amène l'étain fondu dans les bassins de réception et qui, pendant la chauffe, est fermé avec un tampon d'argile. Le four est muni de trois portes, une pour la charge, une pour la chauffe, une troisième pour brasser la masse et faire sortir les scories, il peut contenir une charge de 6 à 800 kilogrammes. La réduction se fait avec de la houille, et l'on ajoute quelquefois au minerai un peu de chaux pour faciliter la fusion de la gangue; de temps en temps on enlève les scories qui recouvrent la surface du bain, et on fait couler l'étain dans les bassins de réception, puis on le met en lingots en le coulant dans des moules de fonte.

Le point délicat de l'opération consiste en ce que la réduction de l'étain doit avoir lieu avant la fusion de la gangue, car sans cela il se formerait un émail très difficile à réduire; on arrive à ce résultat en projetant dans le four après six ou sept heures de chauffe, quelques pelletées de houille sèche pulvérisée, qui rend les scories moins fusibles.

FIG. 3.

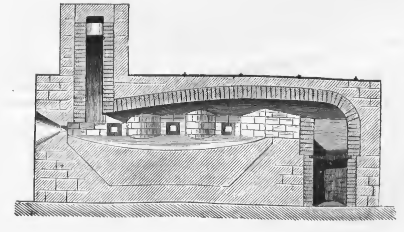


FIG. 4.

§ 266. — RAFFINAGE DE L'ÉTAIN

Les lingots ou *saumons* d'étain que l'on coule avec le métal puisé dans les bassins de réception ne sont pas purs ; on les soumet à la liquation dans un four à réverbère semblable au précédent. La sole inclinée de 1/12 présente un rebord de $0^m,15$, on y pose les saumons d'étain brut, et on chauffe modérément ; l'étain fondu coule peu à peu et se rend à la partie la plus basse de la sole, d'où il va dans des bassins de réception où on l'agite avec des bûches de bois vert ; les crasses sont formées d'un alliage très ferrugineux, que l'on traite, comme on l'a dit (§ 264), avec les scories, dans un fourneau à manche.

L'étain raffiné est coulé en feuilles sur des tables de fonte ou de cuivre, et ces feuilles roulées constituent les *balles d'étain* du commerce ; on les soumet fréquemment à une liquation nouvelle, et les crasses qui en proviennent sont réunies à celles de la première opération.

On peut aussi purifier l'étain en faisant passer le métal fondu, et maintenu à une température voisine de son point de solidification, à travers une sorte de filtre constitué par des lames de fer-blanc disposées verticalement, et pressées les unes contre les autres. L'étain qui revêt le fer-blanc fond, le métal en fusion coule à travers les petits canaux capillaires qui proviennent de cette fusion superficielle et du fait que le contact des feuilles n'est pas parfait ; le filtre retient de l'étain cristallisé et toutes les impuretés qui accompagnaient ce métal (Curter).

§ 267. — VARIÉTÉS COMMERCIALES DE L'ÉTAIN

Le métal livré au commerce présente des degrés très différents de pureté, suivant le minerai qui a servi à le préparer ; voici les caractères des principales espèces commerciales :

Étain anglais. — Il comprend quatre variétés : 1° l'*étain ordinaire*, dur, assez pur, assez facile à fondre et à travailler ; il sert à fabriquer la poterie d'étain, le fer-blanc, les boutons d'uniforme. Il arrive en blocs de 150 à 170 kilogrammes, ou en lingots de 30 à 40 kilogrammes, ou enfin en baguettes de la grosseur du doigt, longues de 48 à 49 centimètres, et pesant de 122 à 152 grammes.

2° L'*étain raffiné* se présente sous les mêmes formes ; il est d'un blanc plus pur que le précédent, plus flexible, plus fusible, et possède un demi-brillant dont on tire parti en l'employant à l'étamage des ustensiles de cuisine, et du fer-blanc demi-brillant.

3° L'*étain-grain* ou *grain-tin*, métal déjà très pur et possédant un beau brillant, sert à la teinture et à l'étamage du fer-blanc brillant et des glaces. On l'obtient en chauffant des lingots d'étain raffiné au-dessus de 100 degrés, puis les laissant tomber d'une certaine hauteur ; le métal, qui est devenu cassant à cette température, se divise en petits fragments cristallins.

4° L'*étain en larmes*, très pur, présente l'apparence d'une cristallisation brillante et régulière ; il sert surtout à la teinture.

Étain de Banca. — Il comprend deux variétés : 1° l'étain *Banca brillant*, doux, souple, ductile, facile à fondre et à laminer ; il est d'un blanc bleuâtre éclatant, et d'une très grande pureté, ce qui le fait employer à la fabrication du fer-blanc brillant et à la teinture ;

2° Étain *Banca terne*, dont la couleur indique la présence d'un métal étranger ; il est impur et peu employé. L'étain de Banca est en saumons d'environ 30 kilogrammes.

Étain de Malacca. — C'est le plus pur de tous, mais il est rare ; il est en blocs de forme carrée avec les quatre angles retroussés, d'où son nom d'*étain en chapeaux* ; ceux-ci pèsent de 500 grammes à 1 kilogramme ; sa très grande pureté le rend propre à tous les usages.

Étain du Mexique. — Il arrive par la voie de Bordeaux en blocs de 25 kilogrammes ; c'est un étain peu estimé, dur, sec, cassant, gris noirâtre, et renfermant plusieurs métaux étrangers. Il doit être soumis au raffinage avant tout emploi, et alors il peut remplacer l'étain anglais ordinaire.

Étain d'Allemagne. — C'est le plus inférieur de tous, eu égard à la grande quantité de métaux étrangers qu'il renferme ; il est nécessaire de le soumettre au raffinage avant de l'employer.

Le tableau suivant donne la composition des principaux étains du commerce :

PROVENANCE.	ÉTAIN.	FER.	PLOMB.	CUIVRE.	BISMUTH.	ANTIMOINE.	ARSENIC.
Banca	99,961	0,019	0,014	0,006	»	»	»
Anglais	99,76	traces.	»	0,24	»	»	»
»	98,64	traces.	0,20	1,16	»	»	»
Piriac (Loire-Inf.).	99,5	traces.	0,20	»	»	»	»
»	97,0	2,8	»	»	»	»	»
»	95,0	1,2	3,00	»	»	»	»
Saxe	98,11	0,71	»	»	»	»	0,90
Bohême	99,9	»	»	»	0,10	»	»
»	97,05	0,63	»	2,32	»	»	»
Pérou	95,65	0,07	1,93	traces.	»	2,34	»

La production annuelle de l'étain était, en 1876, d'environ 135 000 quintaux métriques, sur lesquels l'Angleterre en avait fourni environ 90 000, l'Inde 40 000, la Saxe et la Bohême 2000.

Il vaut environ 200 francs le quintal métrique ; la France en consomme annuellement à peu près 20 000 quintaux.

§ 268. — ESSAI DES ÉTAINS DU COMMERCE

Pour évaluer la pureté de ce métal, les marchands d'étain le fondent, et examinent l'aspect que présente la surface au moment où il se solidifie : l'étain le plus pur est le plus blanc, le plus brillant, et celui qui présente à sa surface le moins d'indices de cristallisation. On peut être assuré qu'il renferme des métaux étrangers, lorsque la surface refroidie se recouvre de ramifications cristallines, et surtout quand sa teinte est d'un blanc mat.

Pour reconnaître les impuretés que l'étain renferme, on le réduit en grenailles ou en lames minces, dont on traite 50 grammes par 400 environ d'acide chlorhydrique concentré et froid. L'attaque est terminée au bout de vingt-quatre heures; l'étain, le zinc, le fer, le plomb se dissolvent, le cuivre, le bismuth, l'antimoine et la majeure partie de l'arsenic (dont une portion s'échappe à l'état d'hydrogène arsénié) restent dans le résidu insoluble ; on filtre, on lave le précipité, on le dissout dans l'acide azotique, et on a alors deux liqueurs, l'une chlorhydrique, l'autre azotique, dans lesquelles on recherche, par les procédés habituels, les métaux qui peuvent s'y trouver.

Le métal dont il importe ordinairement le plus de reconnaître la présence dans l'étain, est le plomb : il suffit pour cela de dissoudre 500 milligrammes d'étain dans de l'acide azotique étendu de la moitié de son volume d'eau et bouillant, on évapore à sec, et l'on reprend par l'eau ; la liqueur filtrée donne un précipité jaune avec l'iodure de potassium dès que l'étain renferme un dix-millième de son poids de plomb. Pour évaluer la quantité de ce dernier métal, on opère, comme il vient d'être dit, la dissolution de l'étain; on évapore à sec, on reprend par de l'eau bouillante aiguisée d'acide azotique et on filtre ; la liqueur claire est évaporée à sec en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique, enfin on calcine légèrement pour chasser les dernières traces de cet acide, et l'on pèse le sulfate de plomb.

§ 269. — PRÉPARATION DE L'ÉTAIN PUR

Cette préparation s'effectue en éliminant les métaux étrangers d'un étain déjà pur comme celui de Banca. On réduit le métal en grenailles, que l'on dissout dans l'acide chlorhydrique concentré et froid, et l'on arrête l'opération alors qu'il reste encore une certaine quantité d'étain inattaqué ; le cuivre, l'antimoine, le bismuth, le plomb et une portion de l'arsenic restent mélangés à l'étain en excès, la liqueur acide ne contient que de l'étain et du zinc ; après avoir chassé par l'ébullition la majeure partie de l'acide chlorhydrique libre, on étend d'eau la liqueur, puis on la fait bouillir avec de l'acide azotique qui transforme l'étain en bioxyde ; on évapore à sec, on lave le bioxyde d'étain avec de l'eau chaude aiguisée d'acide azotique, enfin on dessèche l'acide stannique, puis on le réduit en le chauffant dans un creuset de porcelaine avec du flux noir.

On peut encore, au lieu d'ajouter de l'acide azotique à la liqueur, la concen-

trer, puis la traiter par un excès de potasse à l'ébullition ; l'oxyde de zinc reste dissous, le protoxyde d'étain se dissout lui aussi, puis il se dédouble en stannate de potasse, et étain qui se précipite ; on lave celui-ci à l'eau bouillante, on le sèche, puis on le fond sous une couche d'acide stéarique pour le réunir en un culot.

CARACTÈRES ANALYTIQUES DES COMBINAISONS DE L'ÉTAIN

§ 270. — DISSOLUTIONS DE PROTOXYDE D'ÉTAIN

Les dissolutions de protoxyde d'étain sont incolores; leur réaction est fortement acide, leur saveur styptique et persistante ; elles communiquent aux doigts une odeur désagréable; un excès d'eau les décompose en général avec formation d'un sous-sel blanc qui se précipite, et qui se produit à chaud mieux qu'à froid.

Potasse et soude. — Précipité blanc d'hydrate de protoxyde d'étain, soluble dans un excès de réactif; à l'ébullition l'hydrate se transforme en protoxyde anhydre et cristallisé, noir ou olivâtre. Si la dissolution alcaline est concentrée et bouillante, il se forme du stannate de potasse avec dépôt d'étain métallique.

Ammoniaque. — Précipité blanc d'hydrate de protoxyde d'étain, insoluble dans un excès de réactif, et ne se modifiant pas par l'ébullition en présence d'un excès d'ammoniaque.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc d'hydrate de protoxyde d'étain, avec effervescence due à un dégagement d'acide carbonique. Le précipité est insoluble dans un excès de réactif.

Bicarbonates alcalins. — Précipité blanc d'hydrate de protoxyde d'étain accompagné d'une vive effervescence d'acide carbonique, et insoluble à froid comme à chaud, dans un excès de réactif.

Acide sulfhydrique, et monosulfures alcalins. — Précipité brun marron foncé, de protosulfure d'étain, se formant dans les liqueurs acides, et insoluble dans un excès de monosulfure alcalin. Si ce dernier est concentré et bouillant, le protosulfure d'étain est décomposé avec formation d'un sulfostannate alcalin, et dépôt d'étain métallique.

Polysulfures alcalins. — Précipité brun marron foncé de protosulfure d'étain, soluble dans un excès de réactif.

Phosphate de soude. — Précipité blanc de phosphate de protoxyde d'étain, insoluble à froid comme à chaud dans un excès de réactif.

Acide oxalique. — Précipité blanc d'oxalate de protoxyde d'étain, insoluble dans un excès de réactif.

Ferrocyanure de potassium. — Précipité blanc gélatineux, se formant immédiatement.

Iodure de potassium. — Précipité blanc jaunâtre, insoluble dans un excès de réactif, soluble dans l'acide chlorhydrique et dans la potasse.

Chlorure d'or. — Il donne dans les solutions d'étain auxquelles on a ajouté quelques gouttes d'acide azotique, un précipité rouge pourpre foncé, souvent presque brun, de pourpre de Cassius, insoluble dans l'acide chlorhydrique. Même avec des liqueurs très étendues, on a une coloration rouge pourpre brunâtre caractéristique.

Chlorure de mercure. — Précipité blanc de calomel; si le sel d'étain est en excès et que l'on chauffe, le précipité devient gris noir, par suite de la formation de mercure métallique qui, si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique chaud, se sépare en gros globules. Le précipité blanc de calomel, insoluble dans les acides et se colorant en noir par l'ammoniaque, permet de reconnaître dans une solution, des quantités très faibles de protoxyde d'étain.

Chlorure de platine. — Précipité rouge de sang, soluble dans l'acide chlorhydrique étendu en donnant une liqueur rouge; dans l'acide azotique en donnant une solution jaune; insoluble dans l'ammoniaque. Avec les liqueurs très étendues, coloration rouge.

Azotate de palladium. — Précipité brun très foncé, presque noir, soluble dans l'acide chlorhydrique en donnant une liqueur rouge brun; soluble dans l'acide azotique en formant une solution rougeâtre; insoluble dans l'ammoniaque.

Azotate d'argent. — Précipité blanc au premier instant, mais devenant presque instantanément rose, puis rouge foncé presque noir; il est soluble dans l'acide azotique, qu'il colore en jaune clair, et insoluble dans l'ammoniaque. Avec les liqueurs étendues on n'a qu'une coloration rouge plus ou moins foncée et absolument caractéristique. La réaction est assez sensible pour qu'un excès de nitrate d'argent donne une coloration rouge très nette, dans de l'eau renfermant par litre 1 milligramme de protochlorure d'étain; toutefois, dans une liqueur ainsi diluée, la coloration n'apparaît qu'au bout de quelque temps.

Zinc. — Il précipite l'étain à l'état métallique, sous la forme de lamelles et

de feuilles d'une couleur gris blanchâtre, ou sous l'aspect d'un dépôt spongieux gris terne, suivant le degré de concentration de la liqueur.

Plomb. — Il donne lieu à une précipitation analogue d'étain métallique.

§ 271. — DISSOLUTIONS DE BIOXYDE D'ÉTAIN

Les dissolutions de bioxyde d'étain sont incolores et leur réaction très acide; l'eau les décompose le plus souvent en donnant un dépôt d'hydrate de bioxyde d'étain.

Potasse et soude. — Précipité blanc volumineux, d'hydrate de bioxyde d'étain soluble dans un excès de réactif. L'addition d'une grande quantité d'alcali détermine le dépôt d'un précipité cristallin de stannate alcalin, soluble dans l'eau, mais insoluble dans la potasse ou la soude concentrées.

Ammoniaque. — Précipité blanc volumineux d'hydrate de bioxyde d'étain, soluble dans les acides et dans l'ammoniaque concentrée.

Carbonates alcalins. — Précipité blanc gélatineux de bioxyde d'étain hydraté, peu soluble dans l'excès de réactif, et accompagné d'une effervescence d'acide carbonique.

Bicarbonates alcalins. — Même réaction qu'avec les carbonates neutres; le précipité volumineux ne se dissout pas dans un excès du précipitant.

Hydrogène sulfuré. — Précipité jaune de bisulfure d'étain, insoluble dans les acides, et ne se formant qu'au bout de quelque temps dans les liqueurs étendues.

Sulfures alcalins. — Précipité jaune, soluble dans un excès de réactif.

Cyanoferrure de potassium. — Précipité blanc gélatineux, insoluble dans les acides étendus.

Chlorure d'or. — Rien dans les dissolutions pures de bioxyde d'étain, mais il suffit d'une petite quantité de protoxyde pour déterminer la coloration rouge due à la formation du pourpre de Cassius.

Chlorure de platine. — Rien dans les sels purs.

Azotates d'argent et de palladium. — Rien dans les sels purs.

Protochlorure de mercure. — Rien; il ne se précipite pas de calomel.

Zinc. — Il précipite l'étain à l'état métallique sous la forme d'un dépôt spon-

gieux, grisâtre et terne; dans les liqueurs faiblement acides, il se produit en même temps un dépôt de bioxyde d'étain hydraté.

§ 272. — RÉACTIONS DE L'ÉTAIN PRODUITES PAR VOIE SÈCHE

Tous les composés de l'étain chauffés au chalumeau, sur le charbon, avec du carbonate de soude et du borax, dans la flamme réductrice, donnent un grain d'étain métallique, sans que le charbon se recouvre d'aucun enduit. Il est bon d'ajouter un peu de cyanure de potassium au mélange, pour faciliter la réduction. Le grain d'étain est blanc, et se laisse facilement aplatir sous le marteau sans se briser.

Avec le borax et le sel de phosphore on obtient, au feu oxydant comme au feu réducteur, des perles claires, incolores et transparentes.

Les composés d'étain chauffés sur le charbon à la flamme oxydante, donnent un enduit blanc de bioxyde, tout près de l'essai, et absolument fixe.

Le bioxyde d'étain se colore en bleu verdâtre quand on le chauffe avec du nitrate de cobalt.

DOSAGE DE L'ÉTAIN

On dose ordinairement l'étain sous la forme d'acide stannique, matière fixe, indécomposable par la chaleur, et insoluble dans les acides quand elle a été calcinée.

Alliages. — S'il s'agit de doser l'étain dans un alliage, le mieux à faire est d'opérer la dissolution de cet alliage dans l'acide nitrique, comme il a été dit à propos de l'analyse des bronzes et des laitons (§ 12); on évapore à sec et on reprend par de l'acide azotique étendu, qui laisse l'acide stannique; il ne reste plus alors qu'à calciner et à peser ce dernier.

Mais on ne peut opérer ainsi lorsque l'alliage contient de l'or, du platine ou de l'antimoine; car les deux premiers ne sont pas dissous par les acides, et l'antimoine donne un oxyde qui reste mélangé au bioxyde d'étain.

Dosage de l'étain dans un composé attaquable par les acides. — D'une manière générale, le composé qui renferme de l'étain est attaqué soit par l'acide chlorhydrique avec addition de chlorate de potasse, soit par l'eau régale, de manière à le dissoudre, et la liqueur étendue d'eau pour qu'elle ne soit pas très acide, est traitée par un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite l'étain, et avec lui les métaux dont les sulfures sont insolubles dans les acides étendus. Quand la précipitation est complète, ce dont on s'aperçoit à la façon dont les sulfures se déposent, on les sépare de la liqueur

mère et on les lave avec grand soin, puis le précipité séché est mélangé avec un excès d'azotate et de carbonate de potasse qui le décompose au rouge, transformant le soufre des sulfures en sulfate, pendant que l'étain devient, du moins en partie, stannate alcalin. La matière refroidie est traitée par de l'eau chaude avec laquelle on la laisse en digestion jusqu'à ce qu'elle soit complètement dissoute ou désagrégée, enfin on évapore à sec en présence d'acide nitrique en excès; le résidu sec est repris par un mélange d'eau et d'acide nitrique qui laisse l'étain à l'état de bioxyde insoluble qu'on n'a plus qu'à peser. S'il est mélangé d'oxyde d'antimoine, on effectue la séparation à l'aide de l'hydrate de soude comme il sera dit plus loin.

Si la liqueur renfermant de l'étain ne contient pas d'autre métal, il suffit de précipiter l'étain sous la forme de sulfure, puis de griller celui-ci dans un creuset de porcelaine afin de le transformer en bioxyde d'étain.

Dosage de l'étain dans une matière inattaquable par les acides. — Si la matière à analyser est inattaquable par les acides, comme par exemple l'oxyde d'étain naturel, on la fond dans un creuset d'argent avec un grand excès de soude ou de potasse, après l'avoir réduite en poudre impalpable. Quand l'attaque est terminée, on reprend le contenu du creuset par l'eau, on filtre la liqueur pour séparer les oxydes demeurés insolubles, et l'on a une dissolution de stannate de potasse que l'on évapore à sec en présence d'acide azotique en excès; la masse reprise par un mélange d'eau et d'acide nitrique laisse de l'oxyde d'étain que l'on pèse, mais dont il faut séparer l'oxyde d'antimoine si la matière soumise à l'analyse en renfermait.

Séparation de l'étain d'avec l'antimoine. — Si un alliage ne contient ni or ni platine, on peut séparer l'un de l'autre l'oxyde d'étain et celui d'antimoine par divers procédés, dont voici les meilleurs :

1° On introduit le mélange des deux oxydes avec un grand excès d'hydrate de soude pur dans un creuset d'argent, et l'on maintient quelque temps la masse en fusion afin de bien assurer la dissolution des oxydes; on laisse refroidir le creuset et on l'introduit dans un verre avec de l'eau distillée, de manière à en détacher la matière qu'on laisse digérer quelque temps dans l'eau froide. Le stannate de soude se dissout entièrement, l'antimoniate de soude peu soluble, reste en partie inattaqué; on le sépare totalement en ajoutant à la liqueur le tiers de son volume d'alcool concentré, et laissant déposer quelques heures; tout l'antimoniate de soude se sépare. On décante la solution claire, on lave l'antimoniate avec de l'eau mêlée du tiers de son volume d'alcool, puis on réunit ensemble toutes les liqueurs qui contiennent du stannate de soude; on les évapore au bain-marie pour chasser l'alcool, enfin on ajoute un excès d'acide nitrique et l'on amène doucement à sec. La masse reprise par de l'eau aiguisée d'acide nitrique laisse du bioxyde d'étain pur.

2° On dissout l'alliage dans de l'acide chlorhydrique, auquel on ajoute peu à peu du chlorate de potasse; puis, quand la dissolution est complète, on plonge dans la liqueur un barreau de zinc qui précipite l'étain et l'antimoine sous la forme d'une matière spongieuse d'un gris terne qu'on lave avec soin; on

fait alors bouillir ces métaux précipités avec de l'acide chlorhydrique, qui dissout seulement l'étain, laissant l'antimoine inaltéré.

La liqueur acide contenant l'étain est traitée par un courant d'hydrogène sulfuré de manière à l'en saturer, après qu'on l'a étendue préalablement avec de l'eau si elle est très acide; quand la précipitation est complète, le sulfure se dépose sans difficulté. On verse alors le tout sur un filtre; on lave bien le sulfure d'étain, puis on le sèche sur le filtre, qu'on introduit ensuite dans un petit creuset de porcelaine muni de son couvercle. On chauffe, doucement d'abord, pour que le soufre s'élimine à la plus basse température possible, ce qui évite de très légères pertes par voie de volatilisation, puis en écartant légèrement le couvercle, on détermine dans le creuset la formation d'un courant d'air qui termine le grillage, tout le sulfure d'étain est ainsi transformé en bioxyde qu'il ne reste plus qu'à peser.

3° Quand on a dissous l'alliage comme on l'a dit précédemment, au lieu d'ajouter du zinc à la liqueur chlorhydrique, on peut la faire bouillir avec du fer qui précipite totalement l'antimoine, tandis que l'étain reste tout entier dans la dissolution; il ne reste plus qu'à précipiter ce métal à l'état de sulfure, que l'on transforme en bioxyde par un grillage dans un creuset de porcelaine.

Cette méthode ne donne de bons résultats que lorsque l'étain est en excès. Si l'antimoine domine dans l'alliage, il faut tout d'abord ajouter à celui-ci un poids connu d'étain pur, et l'on continue comme il vient d'être indiqué.

Dosage volumétrique de l'étain. — Enfin MM. Pellet et Allart ont proposé de doser l'étain dans ses dissolutions de protoxyde, à l'aide de liqueurs titrées de chlorure de cuivre, ou de perchlorure de fer. Si, par exemple, on verse une solution titrée de ce dernier chlorure dans une liqueur bouillante de protochlorure d'étain, le sesquichlorure de fer est réduit, et devient protochlorure :

$$Fe^2Cl^3 + SnCl = SnCl^2 + 2\,FeCl + 10{,}4 \text{ calories.}$$

Il suffit d'ajouter peu à peu le sel de fer, jusqu'à ce qu'on voie apparaître une légère coloration brune persistante. Celle-ci se manifeste dès que le perchlorure de fer est en excès, et la quantité de ce corps qui a été introduite, fait connaître la proportion de protochlorure d'étain que la liqueur primitive renfermait.

BIBLIOGRAPHIE

ADET. — Sur le muriate d'étain fumant, ou liqueur de Libavius. *Ann. de chimie* [1], 1, 10.
ALVARO-REYNOSO. — Emploi de l'étain dans l'analyse des phosphates. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XXXIV, 321.
ATHENAS. — Découverte d'une mine d'étain dans la commune de Piriac (Loire-Inférieure). *Ann. de ch.* [1], LXXXVIII, 162.
BALARD. — Mémoire sur une substance particulière (brome) contenue dans l'eau de la mer. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XXXII, 259, 337.
BARFOELD. — Sur les modifications isomériques du bioxyde d'étain. *Journal für prakt. Chem.*, CI, 369. — *Bulletin de la Soc. chim. de Paris*, VIII, 406 (1867).
E. BAUDRIMONT. — Sur les combinaisons du perchlorure de phosphore avec d'autres chlorures. *Répert. de chimie pure et appliquée*, 1862.
— Recherches sur les chlorures et bromures de phosphore. *Ann. de ch. et de ph.* [4], II, 16.
BAUER ET KLEIN. — Combinaisons du bichlorure d'étain avec les alcools. *Ann. der Chem. und Phar.*, CXLVII, 249.
BÈCHE (DE LA). — Préparation des minerais d'étain. *Report on the Geology of Cornwall*, 575 (1839).
BÉCHAMP ET SAINTPIERRE. — Sur la séparation par voie humide de l'or et du platine d'avec l'étain et l'antimoine. *Comptes rendus*, LII, 757.
BECK (VAN). — Remarques sur la prétendue propriété de l'étain, de préserver le fer de l'oxydation dans l'eau de la mer. *Ann. de ch. et de ph.* [2], LXIV, 225.
BEILSTEIN. — Réduction des corps nitrés par l'étain et l'acide chlorhydrique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXXI, 242 (1864). — *Bull. de la Soc. chimiq.*, III, 137.
BÉRARD. — Sur le procédé de Chaptal pour fabriquer le muriate d'étain. *Ann. de ch.* [1], LXVIII, 79.
BERTHELOT. — Recherches sur le chlore et ses composés. *Bulletin de la Soc. chimiq.*, XIX, 111.
— Chaleur de formation des composés de l'étain. *Ann. de ch. et de phar.* [5], XV, 260.
BERTHIER. — Action de la litharge sur les sulfures métalliques. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XXXIX, 244.
BERTHOLLET. — Sur la dissolution d'étain, et son usage dans la teinture. *Ann. de ch.* [1], IX, 152.
BERTRAND. — Action du bichlorure d'étain sur l'anhydride acétique. *Bull. de la Soc. chim.*, XXXIII, 153.
BERZÉLIUS. — Sur les traces d'oxyde d'étain trouvées dans certaines eaux qui sortent d'un terrain volcanique. *Comptes rendus*, IX, 164.
— Sur les affinités des oxydes d'étain et de tellure. *Ann. de ch. et de ph.* [1], LXXXVII, p. 50.
— Sur la composition et les propriétés acides du bioxyde d'étain. *Ann. de ch.* [1], LXXXII, 25.
— Mémoire sur l'oxydation de différents métaux. *Ann. de ch.* [1], LXXXIII, 159.
— Sulfure d'étain, ses combinaisons avec les alcalis et leurs sulfures. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XX, 138.
— Mémoire sur les sulfosels (combinaison du sulfure de carbone avec l'étain). *Ann. de ch. et de ph.* [2], XXXII, 60.
— Sur le vanadium et ses propriétés (vanadate d'étain). *Ann. de ch. et de ph.* [2], XLVII, 401.
— Combinaisons de l'oxygène avec le fer, le manganèse et l'étain. *Ann. de ch. et de ph.*, [2], V, 149.
BETTENDORFF. — Nouveau réactif de l'arsenic. *Zeitschrift für Chemie*, V, 492.
BINGHAM. — Etamage galvanoplastique ; brevet anglais 2580, 28 septembre 1870. — *Bull. de la Soc. chim.*, XIV, 189.
BOASE. — Préparation mécanique du minerai d'étain. *Trans. of the royal Geo. Soc. of Cornwall*, II, 386.
BOLLEY. — Oxydation des alliages d'étain et de plomb. *Schweitz polyt. Zeitschrift*, XI, n° 76. — *Bull. de la Soc. chim.*, VII, 399.
BORLASE. — Préparation mécanique des minerais d'étain. *Nat. Hist.*, 177 (1758).
BÖTTGER. — Sur les sels d'étain. *Journal für prakt. Chemie*, LXXVI, 238.
BOULLAY. — Mémoire sur les iodures doubles. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XXXIV, 337.

Bouquet. — Mémoire sur les sels organiques de l'étain. *Recueil des travaux de la Soc. d'émulation des sciences pharmaceutiques*, janvier 1847, 3. — *Comptes rendus*, XXII, 927.

Boussingault. — Sur les outils en bronze employés par les mineurs du Pérou. *Comptes rendus*, XCVI, 545.

Bucholz. — Sur la cristallisation de l'étain. *Journal de chimie de Gehlen*, III, 43, 324.

Buckton. — Nouvelles remarques sur les radicaux organo-métalliques. *Proceedings of the Royal Society*, IX, 685.

Bunsen. — Chaleur spécifique de l'étain. *Ann. de ch. et de ph.* [4], XXIII. — *Pogg. Ann.*, XL, 25-61.

— Méthodes pour distinguer et séparer l'arsenic de l'étain et de l'antimoine. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LIV, 94. — *Ann. der Chem. und Pharm.*, CVI, 1.

Cahours. — Recherches sur les radicaux organo-métalliques. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LVIII, 5, LXII, 257.

— Sur les iodures de stannopropyles. *Comptes rendus*, LXXXVIII, 725.

— Recherches sur de nouveaux dérivés du propyle. *Comptes rendus*, LXXVI, 133, 748.

— Recherches sur un nouveau radical organique renfermant de l'étain, le stanméthyle. *Comptes rendus*, XXXVI, 1001.

— Recherches sur les radicaux organo-métalliques. *Comptes rendus*, XLVIII, 833.

— Recherches sur le stannéthyle. *Comptes rendus*, XXXV, 91.

Cahours et Demarçay. — Sur les stannopropyles et les stannisopropyles. *Comptes rendus*, LXXXVIII, 1112.

— Sur les stannobutyles et les stannamyles. *Comptes rendus*, LXXXIX, 68.

Cahours et Riche. — Recherches sur le stannéthyle, nouveau radical organique renfermant de l'étain. *Comptes rendus*, XXXV, 91.

Carnelley. — Sur la densité de vapeur du protochlorure d'étain. *Deutsche Chemische Gesellschaft*, XII, 1835. — *Bull. de la Soc. chim.*, XXXIV, 235.

Casselmann. — Sur le bichlorure d'étain et quelques-unes de ses combinaisons. *Ann. der Chem. und Pharm*, nouvelle série, VII, 227.

Chapoteaut et Girard. — Faits pour servir à l'histoire des éthers. *Comptes rendus*, LXIV, 1252.

Chaudet. — Expériences relatives à l'action de l'acide hydrochlorique sur les alliages d'étain et d'antimoine. *Ann. de ch. et de ph.* [2], III, 376.

— Action de l'acide hydrochlorique sur les alliages d'étain et de bismuth. *Ann. de ch. et de ph.* [2], V, 142.

Clarke. — Séparation de l'étain, d'avec l'arsenic, l'antimoine et le tungstène. *Bull. de la Soc. chim.*, XVI, 508. — *Deutsche Chemische Gesell.*, III, 45.

Clasen. — Dosage de l'antimoine et de l'étain. *Journal für prakt. Chem.*, XCII, 477. — *Bull. de la Soc. chim.*, nouvelle série, II, 448.

Classen. — Sur quelques oxysels de tétréthylammonium et sur les produits de leur distillation. *Journal für prakt. Chem.*, XCIII, 446. — *Bulletin de la Soc. chim.*, IV, 216.

Coste et Perdonnet. — Préparation mécanique des minerais d'étain. *Ann. des mines* [2], VI, 3 (1829).

Cottereau. — Sur le dosage volumétrique de l'étain. *Comptes rendus*, XXII, 937, 1146.

Crace-Calvert et Richard Johnson. — Mémoire sur les alliages de l'étain avec le zinc et le cuivre. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLV, 464.

Crell. — Sur l'acide de l'etain. *Ann. de ch.* [1], IV, 162.

Curter. — Purification de l'étain. *Dingl. polyt. Journal*, CCXV, 469.

Daniel. — Procédé de peinture décorative sur l'étain. *Comptes rendus*, LXXIV, 229.

Damour. — Sur la présence du platine et de l'étain métallique dans les terrains aurifères de la Guyanne. *Comptes rendus*, LII, 688.

Daubié. — Procédé d'étamage à froid. *Moniteur scientifique de Quesneville*, XI, 493.

Daubrée. — Mémoire sur le gisement, la constitution et l'origine des amas de minerai d'étain. *Comptes rendus*, XII, 886.

Debray. — Sur la constitution du pourpre de Cassius. *Comptes rendus*, LXXV, 1025.

Demarçay (Horace). — Emploi des sels insolubles comme moyen de séparation dans l'analyse chimique (séparation des oxydes d'étain et d'antimoine). *Ann. de ch. et de ph.* [2], LV, 398, 405.

Ditte (A.). — Action des dissolutions acides sur le protoxyde d'étain. *Comptes rendus*, XCIV, 792.

— Action des liqueurs alcalines sur le protoxyde d'étain. *Comptes rendus*, XCIV, 864.

— Sur quelques réactions des sels de protoxyde d'étain. *Comptes rendus*, XCIV, 1114.

— Actions des sulfures alcalins sur le protosulfure d'étain. *Comptes rendus*, XCIV, 1419.

— Recherches relatives au protoxyde d'étain et à un certain nombre de ses composés. *Ann. de ch. et de ph* [5], XXVII, 145.

DITTE (A.). — Sur quelques propriétés des sulfure, séléniure et tellurure d'étain. *Comptes rendus*, XCVI, 1790.
— Action de l'acide chlorhydrique sur le protosulfure d'étain. *Comptes rendus*, XCVII, 49.
— Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le protosulfure d'étain. *Comptes rendus*, XCIV, 1470.
— Sur la production de quelques sulfostannates cristallisés. *Comptes rendus*, XCV, 641.
— Préparation de certains stannates cristallisés. *Comptes rendus*, XCVI, 701.
DUFRÉNOY. — Rapport sur un mémoire de M. Daubrée, relatif aux minerais d'étain. *Comptes rendus*, XIII, 854.
DUFRÉNOY ET ÉLIE DE BEAUMONT. — Préparation des minerais d'étain. *Ann. des mines* [1], X, 331 (1825).
DUMAS. — Mémoire sur quelques points de la théorie atomistique (densité de vapeur du chlorure d'étain; poids atomique de l'étain). *Ann. de ch. et de ph.* [2], XXXIII, 337.
— Mémoire sur les équivalents des corps simples. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LV, 154.
DUSSAUSSOY. — Expériences faites sur les alliages d'étain, de cuivre, de zinc et de fer, sous le rapport de la fabrication des bouches à feu. *Ann. de ch. et de ph.* [2], V, 113.
EMMERLING. — Sur les phosphures d'étain. *Deutsche Chem. Gesell.*, 1879, 152.
FEDOROW. — Action de l'acide sulfureux sur le protochlorure d'étain. *Zeitschrift für Chem.*, nouvelle série, V, 15. — *Bull. de la Soc. chim.*, 1869, XII, p. 42.
FEUQUIÈRES. — Sur les dépôts électro-chimiques de fer et d'étain. *Bull. de la Soc. chim.*, XI, 430. — *Bull. de la Soc. d'encouragement*, 1868, p. 278.
FIZEAU. — Mémoire sur la dilatation des corps solides par la chaleur (dilatation de la cassitérite). *Ann. de ch. et de ph.* [4], VIII, 58, 335.
FLECH. — Sur la présence de l'étain dans les eaux distillées. *Répert. de ch. appliq.*, I, 424. — *Wittstein's viertel Jahr.*, VIII, 417.
FORDOS. — Essai rapide des étamages contenant du plomb. *Bull. de la Soc. chim.*, XXIII, 340.
— Action des liquides alimentaires ou médicamenteux sur les vases en étain contenant du plomb. *Bull. de la Soc. chim.*, XXIII, 535.
FOURCROY. — Recherches sur le métal des cloches. *Ann. de ch.* [1], IX, 307, XXVII, 101.
FRANKENHEIM. — Sur la cristallisation de l'étain. *Pogg. Ann.*, XL, 456.
FRANKLAND. — Remarques sur les combinaisons organo-métalliques. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LVI, 350.
— Sur une nouvelle série de corps organiques renfermant des métaux. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XXXIX, 224.
— Combinaison de l'étain avec les radicaux alcooliques. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XXXVII, 343; LVI, 350-499; LVIII, 38; LXII, 257.— *Ann. der Ch. und Pharm.*, nouvelle série, IX, 329.
FRANKLAND et AWBREY LAWRENCE. — Sur le stannéthyle. *Journal of the chemical Society*, XXXV, 130. — *Deutsche chemische Gesell.*, 1879, 300.
FREMY. — Recherches sur les acides métalliques. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XII, 457.
— Recherches sur les fluorures. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLVII, 37-5.
FRIEDEL et CRAFTS. — Action du tétrachlorure d'étain sur l'éther. *Bull. de la Soc. chim.*, XIII, 98.
FRITSCHE. — Modification de l'étain par le froid. *Bull. de la Soc. chim.*, XVI, 380. — *Naturforscher*, 1869, n° 47.
— Sur un phénomène de rupture produit au milieu des blocs d'étain sous l'action d'un froid intense. *Comptes rendus*, LXVII, 1106.
— État particulier des molécules de l'étain. *Mémoires de l'Académie impériale de Saint-Pétersbourg*, XV, n° 5. — *Ann. de ch. et de ph.* [4], XXVI, 321.
GAULTIER DE CLAUBRY. — Note sur le dosage de l'étain. *Comptes rendus*, XXII, 861; XXIII, 101.
GAY-LUSSAC. — Des oxydes d'étain et de leur composition. *Ann. de ch.* [1], LXXX, 159.
— Mémoire sur l'iode (iodure d'étain). *Ann. de ch.* [1], XCI, 5.
— Observations sur un mémoire de Berzélius relatif aux oxydes d'étain. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XLIX, 396.
— Mémoire sur le pourpre de Cassius. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XLIX, 396.
— Sur la séparation de l'antimoine d'avec l'étain. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XLVI, 222.
GÉRARDIN. — Note sur le bichlorure d'étain considéré comme dissolvant. *Comptes rendus*, LI, 1097. — *Ann. de ch. et de ph.* [4], V, 134.
GERLACH. — Mémoire sur le sel d'étain. *Dingler's polyt. Journal*, CLXXXVI, 131. — *Bull. de la Soc. chim.* IX, 248.
— Sur le chlorure stannique hydraté. *Dingler's polyt. Journal*, CLXXXVIII, 49. — *Bull. de la Soc. chimiq.*, IV, 483.
GIBBS. — Essai des minerais d'étain. *Sillim. Americ. Journal.* [2], XXXVII, 355.
GOLDSCHMITT. — Dosage de l'étain dans les stannates industriels. *Dingler's polyt. Journal.*, CLXII, 76.

GRAHAM. — Sur les propriétés de la silice et d'autres acides colloïdes (acide stannique). *Comptes rendus*, LIX, 174. — *Ann. de ch. et de ph.* (4), III, 127.
GRIMM. — Sur les stannamyles. *Journal für prakt. Chem.*, LXII, 385.
GUYTON DE MORVEAU. — Sur la ténacité des métaux ductiles. *Ann. de ch.* [1], LXXI, 189.
— Des minerais dont la présence annonce la mine d'étain. *Ann. de ch.* [1], LXXV, 125.
HAEFFELY. — Expériences sur quelques composés d'étain et d'arsenic. *Philosoph. Magazine*, octobre 1855. — *Ann. de ch. et de ph.* [3], LIV, 226.
— Sur le stannate de soude. *Bull. de la Soc. industr. de Mulhouse*, 1856, n° 136.
HAGEN. — Détermination des indices de réfraction et des densités de quelques combinaisons halogènes liquides. *Pogg. Ann.*, CXXIII, 595. — *Bull. de la Soc. chim.*, X, 355.
HAMPE. — Combinaison du bichlorure d'étain avec le chlorure d'azotyle. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXVI, 43.
— Influence de l'étain sur les propriétés du cuivre. *Bull. de la Soc. chim.*, XXVII, 41. — *Bau und Hüttern Zeitung*, XXXV, 158.
HART. — Essai des minorais d'étain, *Chemical news*, XXVII, 183. — *Bull. de la Soc. chim.*, XIX, 176.
HASSENFRATZ. — Sur la pesanteur spécifique de l'étain. *Ann. de ch.* [1], XXVIII, 13.
HAUSSMANN et LOWENTHAL. — Sur les sels organiques à base de protoxyde d'étain. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXIV, 113.
— Application des couleurs minérales aux étoffes. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XV, 325.
HENWOOD. — Préparation des minerais d'étain. *Trans. of the Royal Geo. Soc. of Cornwall*, IV, 145 (1832).
HERMANN. — Existence de l'étain métallique parmi les produits du règne minéral. *Journal für prakt. Chem.*, XXXIII, 300.
HEUMANN et KŒCKLIN. — Action de l'acide chlorosulfurique sur l'étain. *Deutsche chemische Gesell*, XVI, 416. — *Bull. de la Soc. chim.*, XXXVIII, 13.
HILLER. — Sur la cristallisation de l'étain. *Ann. der Chem. und Pharm.*, LXXXV, 253.
— Nouveau procédé d'étamage. *Dingler's polyt. Journal*, CXC, 494. — *Bull. de la Soc. chim.*, XII, 77.
HODGKINSON et MATTHEWS. — Sur un produit secondaire d'oxydation, qui prend naissance dans la transformation des combinaisons éthylstanniques en stannodiéthyle. *Chemical news*, XXXIV, 203.
HOFFMANN. — Usages du sel d'étain dans la teinture, pour rendre les couleurs plus solides. *Ann. de ch.* [1], VII, 242.
HUGO-SCHIFF. — Sur les combinaisons anilo-métalliques. *Bull. de la Soc. chim.*, 1863, p. 67.
JACKSON. — Sur un nouveau gisement d'étain dans l'État du Maine. *Comptes rendus*, LXIX, 1081.
— Découverte de minerais d'étain en Californie. *Comptes rendus*, L, 105.
JACOBSON. — Note sur l'étamage des tissus. *Deutsche Industriezeitung*, 1873, 209. — *Bull. de la Soc. chim.*, XIX, 425.
JANNETAZ. — Propagation de la chaleur dans les cristaux. *Ann. de ch. et de ph.* [4], XXIX, 32-5.
JEANNETY. — Séparation de l'étain allié dans le métal des cloches. *Ann. de ch.* [1], IX, 340.
JOLYET et ANDRÉ CAHOURS. — Recherches sur l'action physiologique des stannéthyles et stanméthyles. *Comptes rendus*, LXVIII, 1276.
JOULE. — Mémoire sur quelques amalgames. *Bull. de la Soc. chim.*, II (1864), 192. — *Journal of the chemical Society* [2], I, 378.
JOURDAIN. — Sur quelques dissolutions stanniques colorées en rouge. *Comptes rendus*, L, 543.
KÉKULÉ. — Sur les stannéthyles. *Ann. der chim. und pharm.*, CVI, 140.
KLAPROTH. — Note sur l'étain exploité en Saxe. *Ann. de ch.* [1], VI, 45.
KUENZEL. — Utilisation de l'étain des rognures de fer-blanc. *Dingler's polyt. Journal*, CCXI, 469. — *Bull. de la Soc. chim.*, XXI, 567.
KULMITZ. — Sur l'oxyde de sesquistannéthyle et sur ses combinaisons. *Journal für prakt. Chem.*, LXXX, 60.
LADENBURG. — Sur les combinaisons de l'étain. *Bull. de la Soc. chimiq.*, XIII, 232. — *Deutsche chemisch. Gesells.*, III, 352-647.
— Sur le stannotriéthylphényle. *Deutsch. chem. Gesell.*, IV, 17. — *Bull. de la Soc. chim.*, XV.
— *Ann. der chem. und pharm.*, CLIX, 251.
— Recherches sur le stannotriéthyle. *Ann. der chem. und pharm. Supplément*, VIII, 64. — *Deutsch chem. Gesell*, 1870-647; 1871-19. — *Bull. de la Soc. chim.*, XIV, 232; XV. 69.
— Sur quelques réactions du stannotriéthyle. *Deutsche chem. Gesell.*, IV, 19. — *Bull. de la Soc. chim.*, XV, 70.
— Sur le chlorobromure d'étain. *Bull. de la Soc. chim.*, XIII, 232. — *Deutsche chem. Gesell.*, III, 352, 647.
— Mémoires sur les stannéthyles et les stanméthyles. *Bull. de la Soc. chim.*, XIII, 232.

LAURENCE. — Sur une combinaison du bioxyde d'étain avec l'acide acétique anhydre. *Comptes rendus*, LXXV, 1524. — *Bull. de la Soc. chim.*, XVIII, 234.
LENSSEN. — Sur quelques sels de protoxyde d'étain. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXIV, 113. — *Rép. de chim. pure*, II, 248.
— Action du protoxyde d'étain sur l'oxyde de cuivre en solution alcaline. *Journal für prakt. Chem.*, LXXIX, 90. — *Bull. de la Soc. chim.*, II, 207.
LEVOL. — Méthode de séparation de l'étain d'avec l'antimoine. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XIII, 125.
— Nouvelle méthode de dosage de l'arsenic dans les métaux usuels et dans leurs alliages. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XVI, 493.
— Sur l'essai des minerais d'étain par l'emploi du cyanure de potassium. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLIX, 87.
— Note sur la sonorité de l'étain. *Ann. de ch. et de ph.* [3], LVI, 110.
LEWY. — Sur quelques combinaisons nouvelles du perchlorure d'étain. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XVI, 303. — *Comptes rendus*, XXI, 369.
LIPOWITZ. — Sur les alliages fusibles. *Dingler's polyt. Journal*, CVIII, 376.
LITTLE. — Mémoire sur les séléniures d'étain. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXII, 211.
LŒWEL. — Action de l'étain sur les sels de sesquioxyde de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XL, 50.
LŒWIG. — Recherches sur les stannéthyles; nouveaux radicaux organiques formés d'étain et d'éthyle. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XXXVII, 343.
MALAGUTI. — Sur le Pink color des Anglais, etc.; coloration extraordinaire de l'acide stannique par l'oxyde de chrome. *Ann. de ch. et de ph.* [2], LXI, 433.
MALLARD. — Sur les gisements stannifères du Limousin et de la Manche, et sur quelques anciennes fouilles qui semblent s'y rattacher. *Comptes rendus*, LXII, 223.
MALLET. — Sur l'acide chlorostannique. *Journal of the Chemic. Society*, XXXV, 524.
MARCADIEU. — Observations sur le pourpre de Cassius. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XXXIV, 147.
MARCET. — De l'action de l'étain comme poison sur le règne végétal. *Mémoire lu à la Soc. de phys. et d'hist. natur. de Genève*, le 16 décembre 1824. — *Ann. de ch. et de ph.* [2], XXIX, 200.
MARIGNAC. — Recherches sur la forme cristalline et la composition chimique de quelques sels. *Ann. des mines* [5], XII, 1 ; XV, 221 ; IX, 1.
MATTHIESSEN. — Alliages d'étain et d'or. *Pogg. Ann.* CX, 21.
MASSON. — Études de photométrie électrique. Raies que l'étain fait naître dans le spectre de l'étincelle électrique. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XXI, 305 ; LXVII, 502.
MARKOWNIKOFF. — Transformation moléculaire de l'étain. *Bull. de la Soc. chim.*, XXXVII, 347.
MAUMENÉ. — De l'emploi du chlorure d'étain pour reconnaître la présence du sucre dans les liquides et dans l'urine. *Comptes rendus*, XXX, 314.
— Théorie de l'action de l'acide azotique sur l'étain. *Ann. de ch. et de ph.* [4], III, 345.
MAZADE. — Découverte de l'étain dans les eaux minérales de Nérac. *Comptes rendus*, XXXII, 685.
MÈNE. — Sur un nouveau mode de dosage de l'étain. *Comptes rendus*, XXXI, 82.
MICHEL LÉVY et BOURGEOIS. — Sur le dimorphisme du bioxyde d'étain. *Comptes rendus*, XCIV, 1365.
MILLER. — Sur la cristallisation de l'étain. *Philosoph. Magazine*, XXII, 263.
MILLON et MORIN. — Analyse de l'étain employé aux usages domestiques. *Répert. de ch. appliquée*, IV, 20.
MOISSENET. — Dosage de l'étain dans les minerais de ce métal. *Comptes rendus*, LI, 205.
— Préparation mécanique du minerai d'étain. *Ann. des Mines* [5], XIV, 77 (1858).
MORGUNOFF. — Sur le stannodiéthyldiméthyle. *Zeitschrift für Chemie*, nouvelle série, III, 369. — *Bull. de la Soc. chim.*, VIII, 267.
MUELLER. — Sur la température nécessaire à la réduction des oxydes métalliques par l'hydrogène. *Pogg. Ann.*, CXXXVI, 51. — *Bull. de la Soc. chim.*, XVI, 43.
— Sur un alliage cristallisé de fer et d'étain. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXV, 233. — *Répert. de chimie pure*, III, 53.
MULLER. — Emploi du protoxyde d'étain comme mordant. *Chemisches Centralblatt*, III, 41. — *Bull. de la Soc. chim.*, XVI, 287.
— Alliage pour la fabrication des rouages d'horlogerie. *Deutsche industr. Zeitung.*, XIX, 231. *Bull. de la Soc. chim.*, XXX, 476.
MUSCULUS. — Sur les hydrates stanniques. *Comptes rendus*, LXV, 961.
NATANSON et VORTMANN. — Mémoire sur le phosphure d'étain. *Deutsche chem. Gesell.*, X, 1459. — *Bull. de la Soc. chimiq.*, XXX, 245.

NICKLÈS. — Recherches sur le polymorphisme (dimorphisme de l'étain). *Ann. de ch. et de ph.* [3], XXXIV, 410.
NILLSON. — Recherches sur quelques chloroplatinates. *Bull. de la Soc. chim.*, XXVII, 208. — *Ofversigt of K. Sr. Vetensk Akad. Forhandlinguar*, 1876, n° 7.
NOELLNER. — Action de l'oxygène sur le protochlorure d'étain; dosage de l'étain par le permanganate de potasse. *Comptes rendus*, LII, 531.
- Combinaison du chlorure stanneux et du chlorure de sodium. *Zeitschrift für Chem.*, nouvelle série, III, 693. — *Bull. de la Soc. chim.*, IX, 210.
— Sur un alliage cristallisé d'étain et de fer. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXV, 230. — *Réperl. de ch. pure*, III, 53.
NORDENSKJOLD. — Sur la cassitérite de Finlande. *Ann. des mines* [5], XV, 204.
OBERKAMPF. — Sur la précipitation de l'or par le muriate d'étain au minimum; causes des variations de couleur du précipité. *Ann. de ch.* [1], LXXX, 159.
ORDWAY. — Action de l'acide nitrique en présence du sel ammoniac sur le chlorure stanneux. *Sillim. Amer. Journal* [2], XXIII, 220.
ORFILA. — Réflexions sur le procédé proposé par M. Smithson pour découvrir de très petites quantités de sublimé corrosif à l'aide d'un anneau d'or entouré d'étain. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XLI, 92.
PARKES. — De l'étain en saumons et de l'étain en grains; leur différence. *Journal of the royal Institution*, VIII, 141. — *Ann. de ch. et de ph.* [2], XII, 159.
PAUL. — Procédé d'étamage par voie humide. *Dingler's polyt. Journal*, CCVIII, 47.
PELLET et ALLART. — Dosage de l'étain au moyen de liqueurs titrées de perchlorure de fer et de chlorure de cuivre. *Bull. de la Soc. chim.*, XXVII, 438.
PELLETIER. — Sur l'acide de l'étain et l'analyse de ses mines. *Ann. de ch.* [1], XIII, 280.
— Sur la combinaison de l'étain et du soufre. *Ann. de ch.* [1], XIII, 278.
— Sur le muriate d'étain. *Ann. de ch.* [1], XII, 225.
— Formation de la liqueur de Libavius à l'aide du phosphure d'étain et du muriate de mercure corrosif. *Ann. de ch.* [1], XIII, 120.
— Procédés pour obtenir le phosphure d'étain. *Ann. de ch.* [1], I, 105.
— Sur le précipité de Cassius. *Ann. de ch.* [1], XII, 236.
PERSONNE. — Sur les combinaisons de l'iode et de l'étain. *Comptes rendus*, LIV, 216.
POUCHET. — Pesanteur spécifique, et volume spécifique de l'étain, fondu ou écroui. *Ann. de ch.* [1], XXVII, 104.
PRIVOZNIK. — Sur la formation des sulfures métalliques. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CLXIV, 46. — *Bull. de la Soc. chim.*, XVII, 448.
PROUST. — Recherches sur l'étain. *Ann. de ch.* [1], XXVIII, 216.
PRYCE. — Préparation mécanique du minerai d'étain. *Mineralogia*, 215 (1778).
PUSCHER. — Procédé pour recouvrir le laiton de belles couleurs brillantes, au moyen du bisulfure d'étain. *Dingler's polyt. Journal.*, CXCV, 375. — *Bull. de la Soc. chim.*, XVI, 475.
RAIMONDI. — Sur la manière de construire des anciens Péruviens (Emploi du bronze). *Anales de construccions civiles y de minas del Peru*, t. II, Lima, 1882. — *Comptes rendus*, XCVI, 601.
RAMMELSBERG. — Sur les alliages d'étain. *Bull. de la Soc. chim.*, 1864, I, 358.
— Sur quelques combinaisons cristallisées de l'étain, et sur les alliages en général. *Pogg. Ann.*, CXX, 154.
— Séparation des acides stannique et tungstique. *Bull. de la Soc. chim.*, 1864, I, 358. — *Pogg. Ann.*, CXX, 66.
— Sur le dimorphisme de l'étain. *Deutsch. chem. Gesell.*, 1870, 729.
REGNAULT. — Action de la vapeur d'eau à haute température sur les métaux et les sulfures métalliques. *Ann. de ch. et de ph.* [2], LXII, 354-385.
— Recherche de la chaleur spécifique de l'étain. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XLVIII, 41.
REID. — Rapport de la ténacité de l'étain à celle du zinc. *Ann. de chim.* [1], LXXXV, 190.
REISSIG. — Emploi de l'étain dans le dosage de l'acide phosphorique. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XCVIII, 339. — *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLVIII, 190.
RICHE. — Recherches sur les alliages métalliques. *Comptes rendus*, LV, 143. — *Ann. de ch. et de ph.* [4], XXX, 351.
RIEFFEL. — Sur les combinaisons chimiques du cuivre avec l'étain et sur leurs mélanges entre elles, constituant les alliages non chimiques de ces deux métaux. *Comptes rendus*, XXXVII, 450
ROESLER. — Sur la fabrication des diverses préparations d'étain. *Dingler's polyt. Journal*, CLXXXVI, 38. — *Bull. de la Soc. chim.*, IX, 244.
ROSE (H.). — Précipité que l'étain donne dans les dissolutions de titane. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XXIII, 353.

ROSE (H.). — Combinaisons de l'hydrogène avec le phosphore (décomposition du phosphate de peroxyde d'étain). *Ann. de ch. et de ph.* [2], XXXV, 212.
— Combinaisons de l'hydrogène phosphoré avec le chloride d'étain, et de ce dernier avec l'ammoniaque. *Ann. de ch. et de ph.* [2], LI, 5.
— Action du chlore sur les sulfures métalliques. *Ann. de ch. et de ph.* [2], LXX, 278.
SAINTE-CLAIRE DEVILLE (H.). — Des carbonates métalliques, et de leur combinaison avec les carbonates alcalins et ammoniacaux. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XXXV, 448.
— Reproduction de l'étain oxydé et du rutile. *Comptes rendus*, LIII, 161.
— Séparation de l'étain d'avec le cuivre dans les bronzes. *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLIII, 474.
SAINTE-CLAIRE DEVILLE (H.) et CARON. Du silicium et des siliciures métalliques. *Ann. de ch. et de ph.* [3].
— Sur un nouveau mode de reproduction à l'état cristallisé, d'un certain nombre d'espèces chimiques et minéralogiques. *Comptes rendus*, XLVI, 764.
SAINTE-CLAIRE DEVILLE (H.) et DEBRAY. — Alliages de l'étain avec les métaux du platine (Du platine et des métaux qui l'accompagnent). *Ann. de ch. et de ph.*, [3], LVI, 385.
SALET. — Mémoire sur les spectres des métalloïdes (spectre de l'étain). *Bull. de la Soc. chim.*, XIV, 198; — *Ann. de ch. et de ph.* [4], XXVIII, 68-5.
SCHERTEL. — Observations sur la modification grise de l'étain. *Journal für prakt. Chem.*, XIX, 322.
SCHEURER-KESTNER. — Sur les produits de l'oxydation du protochlorure d'étain, et la dissolution de quelques oxydes dans le bichlorure. *Comptes rendus*, L, 50.— *Répert. de ch. pure*, II, 113. —*Ann. de ch. et de ph.* [3], LVIII, 471.
— Action de l'oxygène sur le protochlorure d'étain; dosage de ce métal par le permanganate de potasse. *Comptes rendus*, LII, 531.
SCHNEIDER. — Sur les séléniures d'étain. *Pogg. Ann.*, CXXVII, 624.
— Sur quelques sulfosels nouveaux. *Pogg. Ann.*, CXXXVIII, 604; CXXXIX, 661. — *Bull. de la Soc. chim.*, XIII, 205.
SHARPLES. — Sur le chlorostannate de césium. *Silliman's Americ. Journal*, XLVII, 178. — *Bull. de la Soc. chim.*, XII, 236.
SIMONIN. — Sur l'ancienne exploitation des mines d'étain en Bretagne. *Comptes rendus*, LXII, 346.
SPRINGMUHL. — Sur la coloration de l'étain. *Musterzeitung*, XIX, 149. — *Bull. de la Soc. chim.*, XVIII, 369.
STRECKER. — Sur les combinaisons de stannéthyle. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXXIII, 365.
STOLBA. — Étamage à froid du cuivre, du fer et du laiton. *Dingler's polyt. Journal*, 1870, 308.
— Sur la cristallisation de l'étain. *Bull. de la Soc. chim.*, XXI, 560.
TALBOTT. — Séparation de l'étain et du tungstène. *Chemical news*, XXII, 229. — *Bull. de la Soc. chim.*, XV, 63.
TAYLOR. — Traitement des mines d'étain dans le Cornwall et le Devonshire. *Ann. de ch. et de ph.* [2], XXI, 5.
THALÉN. — Mémoire sur la détermination des longueurs d'onde des raies spectrales des métaux. *Nova acta Reg. Soc. sc. Upsal* [3], VI. — *Ann. de ch. et de ph.* [4], XVIII, 237.
THIERRY. — Faits relatifs à l'action du protochlorure d'étain sur les acides sulfureux et chlorhydrique réunis. *Mémoires de l'Acad. des sciences, arts, etc..., de Caen*, 1843.
THOMSEN. — Chaleur de formation des composés de l'étain. *Journal für prakt. Chem.* [2], XIV, 429.
THOMSON. — Recherches thermo-chimiques sur l'étain. *Journal für prakt. Chem.*, XIV, 429. — *Bull. de la Soc. chim.*, XXVIII, 361.
— Sur les hydrates d'étain. *Ann. of phil.*, X, 149. — *Ann. de ch. et de ph.* [2], VI, p. 221.
TOPSOE. — Densité, poids et volume moléculaire de divers sels. *Archiv. des sc. phys. et natur.*, XLV, 223.
TSCHERMAK. — Sur les oxychlorures d'étain. *Bull. de la Soc. chim.*, 1863, 256. — *Journal für prakt. Chem.*, LXXXVI, 334. — *Sitzungsberichte der Akad. der Wissenschaften zu Wien*, décembre 1861.
UELSMANN. — Sur quelques combinaisons du sélénium analogues aux sulfures. *Ann. der Chem. und Pharm.*, CXVI, 122 (nouvelle série, XL).
VAUQUELIN. — Principales espèces d'étain du commerce. *Ann. de ch.* [1], LXXVII, 85.
VIGIER. — Mémoires sur les phosphures métalliques. *Ann. de ch. et de ph.* [4], XI, 409-389.
WAGNER. — Action de différentes solutions salines sur les métaux. *Dingler's polyt. Journal*, CCXXI, 259. — *Bull. de la Soc. chim.*, XXVII, 93.
WEBER. — Combinaisons du bichlorure d'étain avec le chlorure d'azotyle. *Pogg. Ann.*, CXVIII, 471; CXXIII, 347.

WEBER. — Combinaisons de l'oxychlorure de sélénium avec quelques chlorures métalliques. *Monatsberichte der kon. Akad. von Berlin*, avril 1865. — *Bull de la Soc. chim.*, V, 46.
— Sur le nitrate d'étain. *Journal für prakt. Chem.* [2], XXVI, 121. — *Bull. de la Soc. chim.*, XXXVIII, 556.
WEIL. — Étamage des métaux par voie humide (nouveaux procédés ayant pour but de recouvrir les métaux d'une couche adhérente et brillante d'autres métaux). *Ann. de ch. et de ph.* [4], IV, 374.
— Emploi du protochlorure d'étain pour le dosage volumétrique du cuivre et du sucre. *Ann. de ch. et de ph.* [4], XXVII, 109.
WIEDEMANN et FRANZ. — Mémoire sur la conductibilité calorifique des métaux. *Pogg. Ann.*, LXXXIX, 1. — *Ann. de ch. et de ph.* [3], XLI, 112.
WIMMER. — Utilisation des déchets de fer-blanc. *Chemisches Centralblatt*, III, 527. — *Bull. de la Soc. chim.*, XVIII, 370.
WINKLER. Dosage de l'étain dans les minerais oxydés. *Berg. und Hüttenm. Zeitung*, III, 1864. — *Bull. de la Soc. chim.*, II, 142.
— Séparation de l'étain d'avec l'antimoine et l'arsenic. *Zeitschrift für analytisch. Chem.*, XIV, 156. — *Bull. de la Soc. chim.*, XXIV, 282.
WOOD. — Sur les alliages fusibles d'étain. *Répert. de ch. appliq.*, II, 313.
WUNDER. — Sur le bioxyde d'étain cristallisé. *Journal für prakt. chem.* [2], II, 206.
— Action du bioxyde d'étain sur le sel de phosphore. *Journal für prakt. Chem.* [2], IV, 339
WURTZ. — Sur les stannéthyles. *Répert. de chim. pure*, 1861, p. 62.

ANTIMOINE

Par M. GUNTZ

HISTORIQUE

L'antimoine métallique a été décrit sous le nom de *régule d'antimoine* (1) pa Basile Valentin vers la fin du quinzième siècle, comme un corps déjà connu : cependant, au seizième siècle, on le confondait encore, comme le faisait Libavius, avec le bismuth.

Basile Valentin semble avoir connu la composition de l'antimoine naturel (sulfure d'antimoine), car il dit que cet antimoine renferme beaucoup de soufre, et qu'il est susceptible de changer de couleur. Il connaissait les différentes chaux d'antimoine (oxydes) obtenues soit par simple calcination, soit par déflagration du métal avec le nitre ou le mélange de nitre ou de tartre, le verre d'antimoine obtenu par la fusion de l'antimoine naturel dans des vases de terre, le soufre doré, le kermès, le beurre d'antimoine, qu'il préparait en traitant directement le métal par l'esprit de sel.

Dans le *Char triomphal de l'antimoine*, on trouve l'indication du vin stibié, et des traces de la préparation de l'émétique.

Quelques-unes des combinaisons de l'antimoine semblent cependant avoir été connues et employées depuis les temps les plus reculés : ainsi la stibine sert encore maintenant comme autrefois aux femmes d'Orient à noircir et à agrandir leurs sourcils. Dioscorides appelait la stibine στίμμι en mentionnant qu'elle s'appelait aussi (πλατυόφθαλμον *qui agrandit les yeux*) et γυναικεῖον (*utile aux femmes*). Pline la nomme *stibium*.

(1) L'origine du mot *antimoine* vienl, dit-on, d'une circonstance assez singulière. Basile Valentin, qui le premier sut extraire le métal de son sulfure, le proclama, sous le nom de *Lion oriental*, comme un remède à tous les maux ; ayant vu des porcs acquérir un embonpoint extraordinaire pour avoir mangé le résidu d'une de ses opérations sur l'antimoine, il s'imagina que ce métal pourrait rétablir la santé des moines de son monastère, extónués par les jeûnes et les mortifications. L'administration de ce nouveau remède fut fatalo aux religieux, qui périrent en grand nombre ; de là le nom d'*antimoine*.

Dans tous les cas, l'opinion que le sulfure d'antimoine introduit à petites doses dans la nourriture des porcs à l'engrais excite l'appétit et exerce des effets favorables à la digestion, a toujours cours, et elle semble confirmée par les expériences de l'éleveur anglais Viborg.

D'après Littré, le nom do ce métal vient de l'arabe *athmoud* antimoine, dont la forme propre est *ithmid* et à son tour *ithmid* paraît une corruption du grec στίμμι.

Dans la traduction latine des œuvres de Geber elle s'appelle *antimonium* et jusqu'au temps de Lavoisier ces deux noms n'ont pas d'autre signification.

Peu de corps ont été étudiés par les alchimistes avec autant de persévérance que l'antimoine ; peu de substances ont donné lieu à autant d'applications dans la médecine.

L'emploi de l'antimoine avait même donné lieu à tant d'abus qu'en 1566, sur une décision de la Faculté de Paris, le Parlement en proscrivit l'usage ; ce ne fut qu'un siècle plus tard qu'un nouvel arrêté mit fin à cette interdiction.

État naturel. — Le minerai d'antimoine le plus abondant est le sulfure ou stibine SbS^3. Ce minerai est exploité en Angleterre, en Saxe, en Suède, au Harz, au Mexique, en Sibérie, à Bornéo, dans le Puy-de-Dôme, l'Ariège, le Gard et la Vendée.

Dans la province de Constantine, en Algérie, on a rencontré l'oxyde d'antimoine prismatique en proportions suffisantes pour permettre l'extraction du métal.

L'antimoine se rencontre à l'état natif; on en trouve des traces dans les eaux minérales ferrugineuses (Will), dans la houille et le sable des rivières (Campbell).

Il se trouve aussi dans un certain nombre de minéraux dont voici les plus importants :

Allemontite.	Exitèle.	Polybasite.
Ammiolite.	Famatinite.	Psaturose.
Aréquipite.	Freieslébenite.	Pyrargyrite.
Arsenstibite.	Freibergite.	Rivotite.
Atopite.	Guejarite.	Roméine.
Barcénite.	Jamesonite.	Sarawakite.
Berthiérite.	Kermésite.	Schnéebergite.
Bleinière.	Kobellite.	Schwatzite.
Boulangérite.	Livingstonite.	Sénarmontite.
Bournonite.	Ménéghinite.	Stibine.
Breithauptite.	Miargyrite.	Stibioferrite.
Cervantite.	Moffrasite.	Stiblite.
Chanarcillite.	Monimolite.	Taznite.
Coronguite.	Nadorite.	Thrombolite.
Cumengite.	Panabase.	Ulmannite.
Dyscrase.	Plagionite.	Wolfsbergite.
Dürfeldtite.	Plumbostannite.	Zinckénite.

ALLEMONTITE ($SbAs^3$)

Arséniure d'antimoine appartenant au système rhomboédrique, dont la couleur est d'un blanc d'étain, parfois d'un gris noirâtre. Il se présente ordinairement en masses testacées, grenues et compactes qui contiennent à Allemont 62,15 pour 100 d'arsenic.

L'allemontite chauffée dans un tube fermé donne un sublimé d'arsenic en laissant un résidu métallique fusible. Sur le charbon, il se forme un enduit

blanc, avec forte odeur d'ail. Sa densité varie entre 6,13 et 6,20. Sa dureté est égale à 3,5.

AMMIOLITE

Poudre rouge venant du Chili et renfermant d'après Rivot :

Antimoine	36,5
Mercure	22,2
Tellure	14,8
Cuivre	12,2
Quartz	2,5

ARÉQUIPITE

Silicoantimoniate de plomb.

ARSENSTIBITE

Arséniate hydraté d'antimoine.

ATOPITE

Antimoniate complexe renfermant du sodium, du calcium et du fer.

BARCÉNITE

Antimoniate de mercure.

BERTHIÉRITE (FeS,SbS^3)

Sulfure double d'antimoine et de fer contenant de 9 à 16 pour 100 de fer. Il se trouve sous forme de masses bacillaires fibreuses, quelquefois en prismes allongés présentant des traces d'un clivage longitudinal. Sa densité est comprise entre 4 et 4,3. Sa dureté est égale à 3,5. Sur le charbon, après volatilisation de l'antimoine à l'état d'oxyde, il reste un globule de fer magnétique.

BLEINIÈRE ($PbO,SbO^5,Aq.$)

Antimoniate de plomb hydraté dont la densité est comprise entre 3,9 et 4,7.

Sa dureté est 4. Il se présente sous forme de nodules de couleur jaune ou brune. Sur le charbon, il fond en donnant des fumées d'antimoine et un globule métallique.

BOULANGÉRITE

Sulfoantimonite de plomb qui se trouve à l'état compact ou fibreux à Molières (Gard). Sa couleur est gris de plomb; son poids spécifique varie entre 5,8 et 6; sa dureté est 3. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique chaud avec dégagement d'hydrogène sulfuré. Au chalumeau, il fond en donnant de l'acide sulfureux et des fumées d'antimoine.

BOURNONITE ($2PbS + Cu^2S + SbS^3$)

Sulfure de plomb, de cuivre et d'antimoine. Il cristallise dans le système rhombique. Les cristaux sont caractérisés par les angles suivants :

$$mm = 94^\circ 40' = p e^1 = 138^\circ 6'.$$

On rencontre les combinaisons :

$$p\ m\ h^1\ g^1\ a^1\ e^1\ b^{1/2},$$
$$p\ a^2\ a^1\ e^1\ b^1.$$

Souvent les cristaux du type $m p h^1 g^1 e^1$ sont maclés suivant une face m, aplatis suivant p, et se groupent manière à offrir l'apparence d'un pignon d'en-

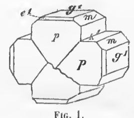


Fig. 1.

grenage, d'où le nom de *Radelerz* ou minerai en roue donné par les mineurs de Kapnick. Ces cristaux présentent un clivage imparfait suivant g^1. Leur couleur est gris d'acier, leur densité varie de 5,7 à 5,87 ; leur dureté est comprise entre 2,5 et 3. Ils sont fragiles, solubles dans l'acide azotique chaud en donnant une liqueur bleue et un résidu d'oxyde d'antimoine et de soufre. Ils décrépitent quand on les chauffe dans un tube fermé, en donnant un sublimé rouge. Au chalumeau, ils donnent de l'acide sulfureux et des fumées d'antimoine.

BREITHAUPTITE (Ni^2Sb)

Antimoniure de nickel qu'on rencontre sous forme de petites tables hexagonales d'un rouge de cuivre violacé, où les faces de la pyramide font avec la base un angle de 135°65′. L'espèce est isomorphe avec la nickéline. Sa densité est de 7,5 ; sa dureté varie entre 5 et 5,5.

CERVANTITE OU STIBICONISE (SbO^4)

L'acide antimonieux SbO^4 parait résulter de l'altération de la stibine. Les cristaux appartiennent au système rhombique, ils sont infusibles et non volatils. Densité : 4,8. Dureté comprise entre 4 et 4,5.

CHANARCILLITE

Arsénioantimoniure d argent.

CORONGUITE

Antimoniate de plomb et d'argent.

CUMENGITE

Variété de stiblite.

DYSCRASE OU ARGENT ANTIMONIAL

Ce sulfure cristallise dans le système rhombique; il est isomorphe avec la chalcosine :

$$mm = 119°59' ; \; b^1b^1 = 132°42'.$$

La composition de ces cristaux est variable, la proportion d'argent variant entre 72 et 84 pour 100.

Ces cristaux dont la formule est voisine de Ag^2Sb, se trouvent en masses grenues, présentant un clivage net suivant p, moins net suivant e^1. La densité est comprise entre 9,4 et 9,8 ; la dureté entre 3,5 et 4.

DURFELDTITE

Sulfoantimoniure d'argent, de plomb et de manganèse.

EXITÈLE OU VALENTINITE (SbO^3)

Cet oxyde d'antimoine appartient au système rhombique :

$$mm = 136^\circ 58' e^1 e^1 = 70^\circ 32' \text{ sur } p.$$

Les cristaux sont aplatis ; suivant g^1 avec clivage m parfait ils sont translucides, blancs ou jaunâtres, d'éclat adamantin, d'éclat nacré suivant g^1. La densité est de 5,56 dans les cristaux impurs, 3,7 dans les variétés très pures ; leur dureté est comprise entre 2,5 et 3.

Ils se subliment quand on les chauffe dans un matras : sur le charbon ils sont facilement fusibles, volatils avec un enduit blanc; l'acide chlorhydrique concentré les dissout complètement.

FAMATINITE ($3Cu^2S,SbS^3$)

Sulfoantimoniure de cuivre isomorphe avec l'énargite.

FREIESLÉBENITE ($9[PbAg]S,4SbS^3$)

Sulfure d'argent de plomb et d'antimoine appartenant au système monoclinique :

$$mm = 119^\circ,12'.$$

Les cristaux se présentent souvent sous forme de prismes profondément cannelés longitudinalement, ressemblant à des roseaux, d'où le nom de *Schilfglaserz* que lui avait donné Freiesleben en 1817.

Il se trouve à Freiberg (Saxe) et à Hiendelaencia (Espagne) et contient 38 pour 100 de plomb pour 22 à 23 pour 100 d'argent.

Sa densité varie de 6 à 6,4 ; sa dureté est comprise entre 2 et 2,5.

La couleur en est gris d'acier ; fondu sur le charbon dans la flamme oxydante, il donne un globule d'argent métallique.

FREIBERGITE

C'est une panabase argentifère et ferrifère qui contient quelquefois du zinc.

GUEJARITE

Antimoniosulfure de cuivre.

JAMESONITE ($3PbS, 2SbS^3$) (Federerz, plumosite, hétéromorphite)

C'est un sulfure double de plomb et d'antimoine très impur, qui renferme jusqu'à 3,5 pour 100 de fer, 2 pour 100 de cuivre, et des traces de zinc.
Les cristaux appartiennent au système orthorhombique :

$$mm = 101°23'.$$

Le clivage suivant p est parfait ; ceux suivant mg^1 sont moins nets.
Le jamesonite se trouve en masses fibreuses ou en cristaux aciculaires gris d'acier, dont la densité varie entre 5,56 et 5,72 ; la dureté est comprise entre 2 et 2,5.

KERMÉSITE

Oxysulfure d'antimoine appartenant au système monoclinique. Il se présente sous forme de petits prismes aciculaires groupés en rayons d'une couleur rouge cerise ou rouge brunâtre d'un vif éclat. Ces prismes sont allongés suivant a^1h^1, pourvus d'un clivage p parfait :

$$ph^1 = 102°9' ; pa^1 = 115°36'.$$

La densité varie entre 4,5 et 4,6.
Ses réactions sont celles de la stibine.
La dureté est comprise entre 1 et 1,5.

KOBELLITE ($3PbS, (SbBi)S^3$)

Sulfoantimoniure de plomb et de bismuth.

LIVINGSTONITE

Sulfoantimoniure de mercure.

MÉNÉGHINITE (4PbS,SbS³)

Antimoniosulfure de plomb qu'on trouve sous la forme de petites aiguilles d'un gris de plomb brillant, ressemblant à la stibine et appartenant au système clinorhombique :

$$mm = 140°16'; \; h^1o^1 = 107°54'.$$

Il se macle parallèlement à h^1.

MIARGYRITE (AgS,SbS³)

Sulfure double d'argent et d'antimoine, se présentant sous la forme de petits cristaux, qui appartiennent au système monoclinique ; ils sont d'un gris d'acier, les clivages a^1 et $a^1/_2$ sont imparfaits.

$$mm = 106°31'; \; mp = 122°16'; \; ph^1 = 131°46'.$$

Densité variable entre 5,3 et 5,4 ; dureté comprise entre 2 et 2,5.

En lamelles très minces, les cristaux sont d'une couleur rouge sang; leur poussière est rouge cerise.

La miargyrite est décomposée par l'acide azotique avec dépôt d'acide antimonique. Chauffée dans un tube fermé, elle décrépite et fond facilement en donnant un sublimé de sulfure d'antimoine. Sur le charbon, elle donne des fumées d'antimoine avec dégagement d'acide sulfureux, en laissant un globule d'argent renfermant des traces de cuivre.

MOFFRASITE

La densité est égale à 6,34 ; la dureté comprise entre 2 et 3.

Antimonite de plomb.

MONIMOLITE

Antimoniate complexe de plomb, de fer, de manganèse, de magnésium et de calcium ; le rapport de l'oxygène des bases à celui de l'acide étant dans le rapport de 4/5.

Il se présente sous forme d'octaèdres quadratiques d'une couleur jaunâtre.

Sa densité est égale à 5,94 ; sa dureté est comprise entre 4,5 et 5.

Insoluble dans les acides ; sur le charbon il donne un globule gris de plomb métallique.

NADORITE ($2PbO,SbO^2Cl$)

Oxychlorure de plomb et d'antimoine.

PANABASE ($4[Cu^2,Fe,Zn,Ag]S+[SbAs]S^3$)

Sulfure complexe dont la formule peut s'écrire $4MS,NS^3$ et dans laquelle M représente l'un des 4 métaux, cuivre, fer, zinc, argent, ou leur mélange en proportions équivalentes, N étant l'antimoine ou l'arsenic.

La proportion	de soufre varie de	23	à	27	pour 100.
—	l'antimoine......	12,5	à	27	—
—	le cuivre........	25	à	41,5	—
—	le zinc..........	2	à	7	—
—	l'arsenic........	3	à	10	—
—	le fer...........	1	à	4,5	—

Ce sulfure appartient au système cubique; on trouve quelquefois le polyèdre hémiaxe dichosymétrique.

La forme la plus habituelle des cristaux est le tétraèdre régulier portant par-

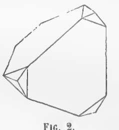


Fig. 2.

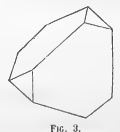


Fig. 3.

fois le tétraèdre inverse, et souvent des faces d'hémioctaèdres, d'hémiicositétraèdres et d'hémihexoctaèdres à faces inclinées, $a^1, a^1/_2, a^2 (b^1, b^1/_2, b^1/_3)$. Les

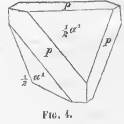


Fig. 4.

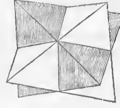


Fig. 5.

macles sont fréquentes, notamment par hémitropie moléculaire avec pénétration mutuelle des deux tétraèdres inverses.

Souvent, par exemple à Liskeard (Cornouailles), les cristaux de panabase sont recouverts sur toutes leurs faces d'un enduit jaune brillant formé par des cristaux microscopiques de chalcopyrite.

Le clivage a^1 est imparfait.

La couleur de la panabase est un gris métallique, variant du gris d'acier au gris noir de fer. Sa poussière est noire, tirant sur le rouge dans les variétés zincifères.

Chauffée, la panabase fond en donnant un sublimé rouge foncé et laisse dans le tube ouvert un dépôt d'oxyde d'antimoine.

PLAGIONITE ($5\,PbS, 4\,SbS^3$)

Antimoniosulfure de plomb se présentant, soit sous la forme de petits cristaux tabulaires, soit sous forme de masses compactes d'un éclat métallique et d'une couleur gris de plomb.

Les cristaux appartiennent au prisme clinorhombique :

$$mm = 120°49'; \quad pm = 138°52'; \quad pb^{1/2} = 154°20'.$$

Les faces p sont brillantes, les faces $mb^1/_2$ sont striées.

Le clivage suivant m est très net.

Densité : 5,4; dureté : 2,5.

PLUMBOSTANNITE

Sulfoantimoniure de plomb, d'étain, de fer.

POLYBASITE ($9[AgCu]S + [SbAs]S^3$)

Se présente sous la forme de cristaux minces, tabulaires, appartenant au système rhombique, avec

$$mm = 120°; \quad pb^{1/2} = 121°30';$$
$$b^{1/2}b^{1/2} \text{ (culminant)} = 129°32'.$$

Ordinairement on rencontre des formes composées de $pb^1/_2 e^1/_2$. Le clivage p est imparfait.

La couleur de ces cristaux est noir de fer; ils ressemblent au fer oligiste.

Facilement fusibles, ils donnent avec la soude un bouton d'argent cuprifère.

La polybasite contient de 74 à 72 pour 100 d'argent avec 3 à 10 pour 100 de cuivre, ainsi qu'un peu de fer et de zinc. On l'a rencontrée à Freiberg, au Mexique, au Nevada, etc.

PSATUROSE ($6\,AgS, SbS^3$) (stéphanite)

Antimoniosulfure d'argent se présentant sous forme de cristaux d'ap-

parence hexagonale, mais qui appartiennent au système rhombique :

$$mm = 115°30' ; e^{1/2}p = 126°6' ; b^1b^1 = 127°50'.$$

On remarque les combinaisons $pmg^1b^1e^1$. Les cristaux sont aplatis suivant p ou $pb^1/_2e^1/_2$, et présentent quelquefois les faces $b^2/_3 b^3/_4 b^1/_3$, ainsi que des macles suivant m. Le clivage est imparfait suivant $e^1/_2$ et g^1.

Ces cristaux ont une couleur noir de fer et l'éclat métallique ; leur poussière est noire. Ils sont solubles dans l'acide azotique, avec dépôt de soufre et d'acide antimonique.

La psaturose est un minerai d'argent très précieux. A l'état de pureté il renferme 68,4 pour 100 d'argent ; il est abondant, surtout à l'état compact, dans le filon de Comstock (Nevada) ; on le trouve aussi en Saxe.

La densité de la psaturose est 6,27 ; la dureté est comprise entre 2 et 2,5.

PYRARGYRITE OU ARGYRYTHROSE ($3AgS,SbS^3$)

Sulfure double d'argent et d'antimoine appartenant au système rhomboédrique :

$$pp = 108°42' ; b^1b^1 = 137°58'.$$

Les formes prismatiques sont dominantes, surtout le prisme d^1 ; on rencontre aussi les combinaisons $pb^1d^1d^3$, $d^1pa^1b^2$; $pb^1d^1e^2$; pd^1d^2, avec un scalénoèdre sur les arêtes culminantes.

Le prisme e^2 est souvent réduit à 3 faces.

Les macles ont lieu suivant b^1a^1,p et donnent souvent lieu à de minces lamelles hémitropes.

Le clivage p est imparfait. La cassure est conchoïdale, parfois inégale.

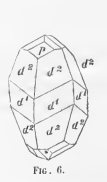


Fig. 6.

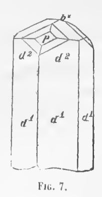


Fig. 7.

L'éclat des cristaux est adamantin ; leur couleur varie du rouge de kermès au gris de plomb foncé ; la poussière est rouge-cerise.

Les cristaux sont quelquefois transparents et présentent alors une double réfraction très énergique négative. Chauffés, ils décrépitent et fondent facilement dans un tube fermé, en donnant un sublimé rouge de sulfure d'antimoine. Ils contiennent jusqu'à 60 pour 100 d'argent.

RIVOTITE

Antimonio-carbonate de cuivre.

ROMÉINE ($3[CaMnFeO],2SbO^4$)

Antimoniate complexe dans lequel le calcium, le fer et le manganèse peuvent se remplacer en proportions équivalentes. Il se présente en octaèdres ressemblant à l'octaèdre régulier, mais formés par le groupement autour d'un même point de 8 cristaux rhomboédriques. Sa couleur est jaune de miel ou rouge hyacinthe; il donne sur le charbon d'épaisses fumées blanches d'antimoine; il est insoluble dans les acides. La roméine se trouve en compagnie du minerai de manganèse à Saint-Marcel (Piémont). Sa densité varie entre 4,67 et 4,71; sa dureté est égale à 5,5.

SARAWAKITE

Variété d'oxyde d'antimoine.

SCHNÉEBERGITE

Antimoniate de chaux octaédrique.

SCHWATZITE OU SPANIOLITE ($2[SbS^3,Cu^2S]+3Cu^2S+2HgS$)

C'est une variété mercurifère d'antimoniosulfure de cuivre, trouvée à Schwatz (Tyrol), en cristaux $b^{11}a^1/_2$, associés à la barytine et pouvant contenir jusqu'à 20 pour 100 de mercure. La densité varie entre 5 et 5,6. Chauffée dans le tube ouvert elle donne, avec des fumées d'oxyde d'antimoine, un sublimé gris de mercure.

SÉNARMONTITE (SbO^3)

Oxyde d'antimoine cristallisé dans le système cubique. Il se présente sous la forme d'octaèdres blanchâtres et translucides, à éclat résineux, qui se su-

bliment quand on les chauffe dans un matras. Ils fondent sur le charbon en donnant un enduit blanc. La sénarmontite se trouve en Algérie, soit en cristaux, soit en masses compactes ou grenues.

Sa densité varie entre 5,22 et 5,3 ; sa dureté égale 3.

STIBINE (SbS^3)

Sulfure d'antimoine appartenant au système rhombique :

$$mm = 90°54'.$$

La stibine se présente en général en masses bacillaires, en aiguilles ou en longs cristaux prismatiques striés, ordinairement formés des faces m et g^1 et terminés

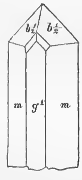


Fig. 8.

tantôt par la pyramide $b^1/_2$ avec $mb^1/_2 = 145°,15'$ et $b^1/_2\ b^1/_2 = 108°40'$, tantôt par une pyramide $b^2/_3$ avec $mb^3/_2 = 115°40'$.

Quelquefois la combinaison $mb^1/_2$ est accompagnée des deux facettes d'une brachypyramide e_3. La stibine présente le clivage g^1 parfait ; les faces de clivage sont souvent courbes ; la cassure est inégale, l'éclat est métallique, gris de plomb ou gris d'acier.

Sa densité est variable entre 4,6 et 4,7 ; sa dureté égale à 2.

La stibine est fusible à la flamme simple de la bougie ; chauffée dans un tube fermé, elle se volatilise. La stibine se grille aisément dans le tube ouvert en donnant de l'oxyde d'antimoine volatil et de l'antimoniate d'oxyde infusible et fixe en même temps que du gaz acide sulfureux. Sur le charbon, elle fond très vite en donnant un enduit blanc. Avec la soude, elle fournit, outre cet enduit, des globules blancs, métalliques, cassants.

STIBIOFERRITE

Antimoniate hydraté contenant 3,85 pour 100 de sesquioxyde de fer qu'on a trouvé en enduits jaunes amorphes dans la Californie.

STIBLITE ($SbO^3,SbO^5,2HO$ ou SbO^4HO)

Antimoniate d'oxyde d'antimoine hydraté qu'on trouve en masses jaunes terreuses accompagnant la stibine. Sa densité est 5,28 ; sa dureté comprise entre 4 et 5,5.

TAZNITE

Arsénioantimoniate de bismuth.

THROMBOLITE

Antimoniate hydraté de cuivre.

ULMANNITE ($NiSb + NiS^2$)

Sulfoantimoniure de nickel appartenant au système cubique avec quelques formes tétraédriques.

Il présente les formes p, a^1, b^1 ; le clivage p est parfait. Sa couleur est gris bleuâtre ou gris noirâtre. Chauffé sur le charbon, il fond avec bouillonnement, en émettant des fumées d'antimoine. Il est soluble dans l'acide azotique, qu'il colore en vert en laissant un résidu de soufre et d'acide antimonique.

Sa densité varie de 6,2 à 6,5 ; sa dureté est comprise entre 5 et 5,5.

WOLFSBERGITE (CuS,SbS^3)

La wolfsbergite ou chalcostibite est un antimoniosulfure de cuivre qu'on a trouvé au Wolfsberg (Hartz) en petites tables rhombiques :

$$mm = 135°12' ; g^3g^3 = 101°.$$

Elles présentent le clivage g^1 net ; le clivage p est moins parfait ; leur couleur est gris de plomb, leur poussière est noire. La densité varie entre 4,75 et 5,01. La dureté est comprise entre 3 et 4.

ZINCKÉNITE (PbS,SbS^3)

Antimoniosulfure de plomb cristallisé dans le système rhombique, isomorphe avec la scléroclase. Sa couleur est gris d'acier foncé.

Il décrépite au chalumeau et se volatilise presque entièrement.

Sa densité est 5,3. Sa dureté est comprise entre 2 et 3,5.

PRÉPARATION DE L'ANTIMOINE MÉTALLIQUE

1° On chauffe, sans aller jusqu'à la fusion, un mélange de 1 partie de sulfure d'antimoine et 1/2 partie de poussier de charbon en le remuant constamment; on grille ainsi le sulfure d'antimoine. Il se produit de l'acide sulfureux qui se dégage; l'oxyde d'antimoine et l'acide antimonique formés restent. (Le poids d'acide antimonique formé est environ le sixième de celui de l'oxyde.) Le charbon n'est pas altéré, il n'est mis que pour empêcher l'agglomération du sulfure, qui, si l'on opère avec soin, est presque totalement oxydé.

On ajoute à ce mélange une demi-partie de bitartrate de potasse, que l'on peut remplacer par 1 1/2 partie de charbon mélangé avec 1 partie de carbonate de potasse ou de soude et on chauffe le tout dans un creuset fermé, au rouge faible.

L'antimoine fondu se rassemble en un culot au fond du creuset; il est surmonté par une scorie qui est un mélange de charbon, de carbonate, de sulfure double d'antimoine et de potasse ou de soude, suivant le carbonate employé.

La théorie de la réaction est la suivante : Le charbon réduit l'oxyde, en donnant de l'antimoine métallique. Une partie du carbonate de soude est aussi décomposée; le sodium, mis en liberté, enlève le soufre à une partie du sulfure d'antimoine, en donnant du sulfure de sodium ; celui-ci, combiné avec l'excès du sulfure d'antimoine, forme la scorie (Geiger et Reimann).

2° On chauffe au rouge faible 8 parties de sulfure d'antimoine avec 6 parties de crème de tartre, en ajoutant peu à peu de 2 à 3 parties de nitre, jusqu'à ce que la masse soit devenue bien fluide. On pourrait aussi projeter par petites portions, dans un creuset de terre porté au rouge, un mélange intime de 8 parties de sulfure d'antimoine, 6 parties de crème de tartre et 3 parties de nitre. On maintient dans les deux cas la masse fluide pendant un certain temps pour rassembler le métal; on coule ensuite.

L'antimoine se trouve recouvert par une scorie composée de sulfure double d'antimoine et de potassium mélangée à du charbon.

La production du métal s'explique ainsi : Le charbon qui provient de la décomposition de la crème de tartre enlève l'oxygène à une partie de la potasse ; le potassium mis en liberté décompose le sulfure en produisant de l'antimoine métallique.

La formule de la réaction est la suivante :

$$5SbS^3 + 6KO + 6C = 3(2KS,SbS^3) + 2Sb + 6CO.$$

D'après cette équation, on n'obtiendrait que les deux cinquièmes de l'antimoine contenu dans le sulfure employé. Ce résultat est d'accord avec l'expérience qui montre que 100 parties de sulfure d'antimoine produisent 27 parties d'antimoine (La théorie en donne 29,3). D'après Liebig, en opérant de la même façon, mais sans ajouter de nitre, on obtient un rendement de 45 pour 100 de métal.

3° On chauffe au rouge 8 parties de sulfure d'antimoine avec 1 partie de carbonate de soude sec et 1 partie de charbon. On remue le mélange, avec une baguette en bois, jusqu'à ce que la masse soit bien fondue. Le rendement en antimoine est de 71 pour 100 (Duflos). Pour 1 équivalent de sulfure d'antimoine on a mis 3 équivalents de carbonate de soude et 9 équivalents de charbon. Ces nombres correspondent à la réaction suivante :

$$SbS^3 + 3\,NaO,CO^2 + 6\,C = Sb + 3\,NaS + 9\,CO.$$

Mais comme, dans ce cas, on est obligé de chauffer longtemps, une partie de l'antimoine brûle, et l'on n'obtient guère que 66 pour 100 d'antimoine renfermant tous les métaux contenus dans le sulfure (Liebig).

4° On chauffe 177 parties de sulfure d'antimoine dans un creuset bien fermé avec 82 parties de fer (tournure de fer ou clous), jusqu'au rouge vif. Puis on laisse refroidir.

On trouve, au fond du creuset, un culot d'antimoine métallique.

Le fer a enlevé le soufre à l'antimoine en formant du sulfure de fer :

$$SbS^3 + 3\,Fe = 3\,FeS + Sb.$$

Il faut chauffer fortement le mélange pour fondre le sulfure de fer et permettre ainsi à l'antimoine de former un culot. A cette haute température, l'antimoine peut brûler si le creuset n'est pas bien fermé, ce qui occasionne alors une perte et diminue le rendement.

Pour y remédier, il est utile de recouvrir la masse d'un peu de poussier de charbon. Un peu de carbonate de potasse ou de soude facilitant la fusion, augmente aussi le rendement en antimoine ; il se forme alors un sulfure double de fer et de potassium beaucoup plus fusible que le sulfure de fer pur.

5° On fond ensemble 100 parties de sulfure d'antimoine, 55 à 60 de battitures de fer, 45 parties de carbonate de potasse sec et 10 parties de charbon.

Ou bien encore : 100 parties de sulfure d'antimoine, 42 parties de fer, 10 parties de sulfate de soude sec, 2 1/2 parties de charbon.

On obtient ainsi de 60 à 64 pour 100 d'antimoine.

Il y a, en général, perte d'antimoine, car la masse écume beaucoup par suite du dégagement gazeux (Berthier).

6° On fond 10 parties de poudre d'Algaroth bien lavée avec 8 parties de carbonate de soude et 2 parties de charbon. On maintient la masse fondue pendant 10 minutes environ.

L'antimoine ainsi obtenu est pur (Artus).

7° On fond 1 partie de sulfure d'antimoine avec 2 parties de sulfocyanure

de potassium sec et 1 1/2 partie de cyanure de potassium. On obtient ainsi la totalité de l'antimoine contenu dans le sulfure (72 pour 100). Le métal ne renferme que des traces de fer (Levol). Ce procédé est coûteux, mais très bon pour servir à l'essai rapide des minerais d'antimoine.

8° On fond avec du charbon de l'acide antimonique pur obtenu en précipitant de l'antimoniate de soude par l'acide azotique. On obtient de l'antimoine pur (Dexter). Ce métal contient cependant des traces de sodium.

L'extraction de l'antimoine est une opération industrielle qui rentre dans la métallurgie. Nous nous contenterons d'en indiquer les principes.

Le minerai est chauffé pour séparer par fusion et décantation le sulfure de la

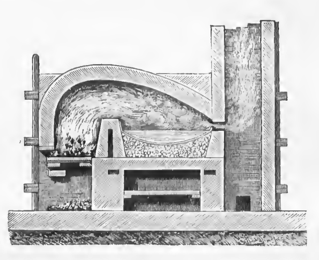


Fig. 9.

gangue. Le sulfure pulvérisé est grillé dans un four à réverbère, où il passe à l'état d'oxyde d'antimoine en même temps qu'il se dégage de l'acide sulfureux.

L'oxyde mélangé à du charbon est réduit par la chaleur. Le carbone enlève l'oxygène, l'antimoine s'écoule à l'état liquide. On peut aussi réduire directement le sulfure d'antimoine en le fondant avec du fer qui enlève le soufre. On obtient alors un métal contenant un peu de fer, c'est le régule d'antimoine.

PURIFICATION DE L'ANTIMOINE

L'antimoine obtenu par les méthodes précédentes est en général très impur. Les méthodes de purification diffèrent suivant les impuretés contenues dans le métal.

I. Nous indiquerons d'abord comment on peut débarrasser l'antimoine métallique de l'arsenic seulement, puis comment on le purifie complètement :

1° Supposons que l'on veuille enlever l'arsenic, ce qui peut avoir une grande importance quand l'antimoine doit servir aux préparations pharmaceutiques.

On mélange 4 parties d'antimoine pulvérisé avec 5 parties de nitre et 2 parties de carbonate de potasse sec, l'on chauffe le tout au rouge.

La masse brûle lentement ; la combustion achevée, on tasse la matière et on chauffe plus fortement pendant une demi-heure jusqu'à ce qu'elle devienne pâteuse, sans fondre cependant. La matière est retirée du creuset quand elle est encore à l'état pâteux, puis pulvérisée et bouillie avec de l'eau. On lave d'abord par décantation, ensuite sur un filtre. La poudre blanche qui reste est de l'antimoniate de potasse ; l'arséniate de potasse formé en même temps étant soluble, reste dans les eaux de lavage.

L'antimoniate ainsi obtenu est fondu avec 1/2 partie de son poids de bitartrate de potasse. Le culot métallique qu'on obtient ainsi est pulvérisé, puis bouilli avec de l'eau pour le débarrasser du potassium qu'il renferme toujours. Si l'antimoine contenait du plomb, il se retrouverait à l'état d'antimoniate de plomb colorant en jaune le sel de potasse.

Cette méthode est bonne pour enlever totalement l'arsenic, mais trop coûteuse et inapplicable en grand, à cause de la difficulté qu'on éprouve à laver convenablement l'antimoniate de potasse. Il reste même dans l'antimoine, ainsi préparé, du fer, du cuivre, et même du potassium (Wöhler, Göttling).

2° On fond l'antimoine grossièrement pulvérisé successivement : 1° avec la moitié de son poids de carbonate de potasse ; 2° avec le quart de son poids de salpêtre ; 3° avec le tiers de son poids d'acide antimonique, et enfin 4° avec un tiers de son poids de carbonate de potasse. On a ainsi un culot d'antimoine métallique débarrassé d'arsenic (Martius).

3° Si l'antimoine contient beaucoup d'arsenic, on fond 32 parties du métal avec 4 parties de salpêtre ; la scorie contient beaucoup d'arséniate de potasse. On fond 30 parties du métal ainsi obtenu avec 3 parties de nitre ; puis une troisième fois 27 parties de métal avec 2 parties de salpêtre. L'antimoine ainsi obtenu est exempt d'arsenic.

On emploie de préférence le nitre, parce que, par fusion, il enlève plus facilement l'arsenic que le carbonate de potasse (Buchner).

4° On peut aussi chauffer 1 partie d'antimoine finement pulvérisé avec la moitié de son poids d'acide sulfurique concentré dans une capsule de porcelaine, en remuant constamment et aussi longtemps qu'il se dégage de l'acide sulfureux. On ajoute ensuite de l'eau, par petites portions, jusqu'à ce qu'on ait précipité tout l'antimoine à l'état de sulfate basique. Ce précipité est mélangé dans une capsule d'antimoine avec de 0,2 à 0,4 de son poids de fluorure de calcium bien pulvérisé et de 0,4 à 0,8 parties d'acide sulfurique ; on chauffe, en remuant constamment, aussi longtemps qu'il se dégage de l'acide fluorhydrique et du fluorure d'arsenic.

Le dépôt est lavé alors par décantation jusqu'à ce que l'eau n'ait plus de réaction acide. Le sulfate basique d'antimoine restant est réduit par sa fusion dans un creuset fermé, avec 1/2 partie de bitartrate de potasse. Si l'on prenait une capsule de plomb, les sels d'antimoine et d'arsenic seraient réduits en partie, et l'antimoine ne serait pas exempt d'arsenic (Duflos, Buchner et Herberger).

5° D'après Liebig, on purifie économiquement l'antimoine de la façon sui-

vante : On fond dans un creuset de Hesse 16 parties d'antimoine métallique, avec 1 partie de sulfure, 2 parties de carbonate de soude sec, et l'on chauffe pendant une heure. On casse ensuite le creuset et l'on sépare soigneusement le culot de la scorie ; on fond ce culot avec une fois et demie son poids de carbonate de soude sec et l'on chauffe encore pendant une heure. On répète une troisième fois cette opération en n'employant plus qu'une partie de carbonate. Lorsqu'on fait la troisième fusion, il est bon d'ajouter de temps en temps un peu de nitre (Schiel).

Suivant Bensch, l'arsenic n'est enlevé par ces fusions répétées que si l'antimoine renferme du fer, ce qu'on reconnaît à la couleur noire de la scorie, et c'est pour cela qu'il conseille d'ajouter 0,02 de sulfure de fer avant la troisième fusion.

6° La méthode de Wöhler, modifiée par Mayer, consiste à mélanger intimement, puis à fondre ensemble 1 partie d'antimoine arsenical, mais exempt de plomb, de cuivre et de fer, avec 1 1/4 partie d'azotate et 1/2 partie de carbonate de soude.

On obtient ainsi un mélange d'arséniate et d'antimoniate de soude. La masse pulvérisée est débarrassée par lavage de l'arséniate de soude. L'antimoniate restant est séché, puis réduit par fusion avec la moitié de son poids de bitartrate de potasse.

II. D'après Liebig, on débarrasse l'antimoine métallique de tous les métaux qu'il peut renfermer (à l'exception du plomb) en opérant de la façon suivante : On fond 16 parties d'antimoine grossièrement pulvérisé avec une partie de sulfure d'antimoine et 2 parties de carbonate de soude ; la fusion est maintenue pendant une heure en évitant avec le plus grand soin de faire tomber dans le creuset des parcelles de charbon. Le culot d'antimoine qui se trouve au fond du creuset est séparé avec soin de la scorie, pulvérisé une deuxième fois, puis fondu avec 1 1/2 partie de carbonate de soude. On renouvelle cette opération une troisième fois, mais en n'employant plus que 1 partie de carbonate de soude.

Dans la première fusion, le sulfure d'antimoine a cédé son soufre aux métaux contenus dans l'antimoine, et ces sulfures métalliques, se combinant au sulfure de sodium, forment alors la scorie.

Le carbonate de soude en excès sert à enlever l'arsenic.

Toutes ces méthodes de purification de l'antimoine sont très imparfaites.

Pour obtenir l'antimoine bien pur, il faut réduire par le charbon de l'oxyde d'antimoine pur, en évitant de mettre, comme fondant, un carbonate alcalin qui cède toujours du métal à l'antimoine.

ESSAI DE L'ANTIMOINE

L'antimoine peut contenir du soufre, de l'arsenic, du potassium, du sodium, du plomb, du cuivre, du fer. On reconnaît qualitativement ces impuretés de la manière suivante :

Soufre. — Le métal pulvérisé est chauffé avec de l'acide chlorhydrique concentré. Le dégagement d'hydrogène sulfuré indique la présence du soufre.

Arsenic. — Le métal pulvérisé est fondu avec un quart de son poids de nitre; on fait bouillir la masse résultante avec de l'eau et on sature d'hydrogène sulfuré la solution. Le sulfure d'antimoine se dépose; on filtre rapidement et l'on reçoit la solution dans un flacon que l'on bouche ensuite. Le sulfure d'arsenic se précipite au bout de quelque temps.

Potassium et sodium. — L'antimoine finement pulvérisé est mis à bouillir avec de l'eau; il se forme de la potasse et l'eau devient fortement alcaline.

Plomb. — L'alliage pulvérisé est évaporé à sec avec de l'acide azotique, puis traité par l'eau. L'azotate de plomb formé se dissout et l'on peut caractériser le plomb dans cette solution par l'acide sulfurique.

Cuivre. — Dans la solution d'où l'on vient de précipiter le plomb par l'acide sulfurique, on peut caractériser le cuivre par le cyanoferrure de potassium.

Fer. — Le métal est fondu avec 3 fois son poids de salpêtre; la masse lavée à l'eau bouillante laisse un résidu jaune d'oxyde de fer.

PROPRIÉTÉS

L'antimoine est un métal blanc bleuâtre quand il est fondu ou cristallisé; une poudre noire quand il est précipité d'un de ses sels par du zinc ou du fer. Il présente : une texture lamelleuse quand, après fusion, il s'est refroidi lentement; une texture grenue quand le refroidissement est rapide. Il est toujours cassant et facile à pulvériser.

La surface du métal fondu présente généralement un aspect rayonné qui ressemble à des feuilles de fougère.

L'antimoine appartient au système rhomboédrique:

$$pp = 87°35'.$$

On rencontre souvent la combinaison pa^1a^2 avec $a^2 a^1 = 159°20'$. Le clivage a^1 est très net, b^1 est moins parfait. On rencontre quelquefois des macles formées par deux rhomboèdres par hémitropie normale à b^1.

Sa densité est variable suivant les auteurs: elle a été trouvée de 6,700 par Karsten, 6,702 par Brisson, 6,712 par Hatchett, 6,715 à 16 degrés par Marchand et Schœrer, 6,723 par Bockmann, 6,860 par Bergmann. Ce dernier nombre est probablement trop fort.

D'après Isidore Pierre, la densité varie avec la trempe:

Antimoine recuit à 360 degrés et trempé à zéro: densité $= 6,725$.

Fondu sans trempe ni recuit : densité = 6,737.

L'antimoine fond à 513 degrés d'après Guyton de Morveau, à 432 d'après Dalton ; d'après Capitaine il fond d'autant plus facilement qu'il est plus pur, sa température de fusion étant de 425 degrés. Chauffé au rouge blanc à l'abri de l'air pendant quelques heures, l'antimoine ne perd pas 1/1000e de son poids, mais dans un courant de gaz inerte, il distille. Il entre en ébullition au-dessus de 1100 degrés (Carnelly). Il se dilate en fondant (Nies et Winkelmann).

La dilatation totale entre zéro et 100 degrés est de 0,0033 (Kopp), 0,00316 (Mathiessen).

D'après Fizeau, voici les données relatives à la dilatation de l'antimoine cristallisé :

	Coefficient de dilatation linéaire.	Variation du coeflicicient pour 1°.	Allongement de l'unité de longueur de 0 à 100°.
α	0,1692	0,94	1,374
α'	0,0882	1,34	1,683
Dilatation moyenne calculée...	0,1152	0,58	0,895

Sa conductibilité pour la chaleur est de 21,5, celle de l'argent étant égale à 100 ; sa conductibilité à zéro pour l'électricité est de 4,69 (Mathiessen), celle de l'argent étant égale à 100.

Sa chaleur spécifique est de 0,0507.

L'antimoine cristallisé placé entre les pôles d'un électro-aimant s'oriente dans le champ magnétique ; l'axe du cristal prend la direction de la ligne des pôles, la face de clivage a^1 étant perpendiculaire à cette direction.

L'étincelle d'une bouteille de Leyde éclatant entre des pôles d'antimoine métallique, donne un spectre formé de nombreuses raies brillantes, dans l'orangé, le vert, le violet ; les principales ont pour longueur d'onde, évaluée en millionièmes de millimètre (Masson) (fig. 10) :

α	630,1	
β	612,9	vives.
γ	607,8	vives.
δ	690,3	très vive.
	591,0	
	589,4	
ε	563,8	
ζ	556,7	
η	546,3	
θ	471,1	
	435,2	

USAGES

L'antimoine en poudre très fine, comme celui qu'on obtient par précipitation d'un de ses sels par le zinc ou le fer, est connu dans l'industrie sous le nom de

noir de fer ; il sert à bronzer les métaux et à donner aux statuettes de plâtre un aspect métallique (König).

On emploie également dans l'industrie des dépôts galvaniques d'antimoine. On

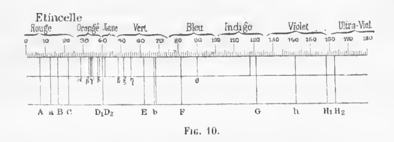


Fig. 10.

les obtient par l'électrolyse des solutions de chlorure double d'antimoine et d'ammoniaque. En opérant ainsi on évite la formation de l'antimoine détonant (Bertrand).

DÉTERMINATION DE L'ÉQUIVALENT DE L'ANTIMOINE

Pour déterminer l'équivalent de l'antimoine, Berzelius traita un poids connu d'antimoine par l'acide azotique : en distillant l'excès d'acide et calcinant doucement le produit, il obtint de l'antimoniate d'oxyde d'antimoine de formule SbO^4 ; de l'augmentation de poids éprouvée par le métal, il déduisit comme équivalent le nombre 129.

Schneider fit cette détermination en réduisant par l'hydrogène un sulfure d'antimoine naturel très pur, il ne tenait compte que du quartz que renfermait ce minerai ; mais comme, d'après Kessler, tous les échantillons du sulfure de la même origine contiennent toujours du carbonate de chaux ou de magnésie inclus et non visible à la loupe, le nombre 120,3 obtenu par Schneider est donc trop faible, car ces carbonates en augmentant la perte éprouvée par la réduction abaissent en conséquence la valeur de l'équivalent.

Rose donne aussi 120,3 comme résultat de ses déterminations.

Dumas, après avoir essayé de déterminer directement l'équivalent de l'antimoine, soit en réduisant l'oxyde ou le sulfure par l'hydrogène, soit en oxydant le métal par l'acide azotique, et après n'avoir obtenu que des résultats discordants par ces méthodes, s'est arrêté à l'analyse du chlorure d'antimoine. Le chlorure était fondu dans une atmosphère d'acide chlorhydrique, puis dissous dans l'eau acidulée par l'acide tartrique et la dissolution très étendue précipitée par l'azotate d'argent. Du poids de chlorure d'argent obtenu, Dumas a déduit pour l'équivalent de l'antimoine le nombre 122.

MM. Dexter et Kessler sont arrivés par la même méthode à un équivalent égal à 122,3.

Les déterminations ont été reprises en 1878 par Cooke.

L'analyse du chlorure d'antimoine lui a donné comme équivalent de l'anti-

moine le nombre 122, tandis que celles des sulfure, bromure et iodure du même métal lui ont donné un équivalent = 120. La différence tient, d'après Cooke, à la difficulté d'obtenir le chlorure d'antimoine exempt d'oxychlorures.

D'après Kessler, ces expériences ne sont pas absolument décisives (voy. le mémoire de Kessler, Pogg., *Ann.*, CXIII, p. 134).

Plus récemment encore (1883), on a cherché à déterminer l'équivalent de l'antimoine, en dosant le soufre contenu dans du sulfure d'antimoine bien pur.

L'estimation du soufre se fait en oxydant le sulfure par l'eau oxygénée (méthode de Classen) et en dosant l'acide sulfurique formé. Du poids de sulfate de baryte trouvé dans ses expériences, Bongartz a déduit comme équivalent de l'antimoine le nombre 120,2.

Nous admettrons 122 comme équivalent de l'antimoine.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

L'antimoine à froid n'est pas attaqué par l'oxygène sec, il conserve son éclat dans l'eau et dans les solutions alcalines.

Projeté dans l'air à l'état fondu, l'antimoine s'oxyde et brûle avec un grand éclat en répandant d'épaisses fumées d'oxyde d'antimoine. C'est une des plus brillantes expériences que l'on puisse faire relativement à la combustion des métaux.

Le soufre chauffé avec de l'antimoine le transforme en trisulfure SbS^3. La combinaison a lieu à froid lorsqu'on fait intervenir une pression de 6000 atmosphères (Spring).

Ce dernier résultat a été contesté.

Le chlore, le brome, l'iode attaquent l'antimoine très facilement. Ce métal projeté en poudre fine dans le chlore y brûle avec production de fumées blanches, qui sont un mélange de proto et perchlorures d'antimoine.

Le phosphore fondu avec l'antimoine s'y combine en donnant un alliage blanchâtre, qui, chauffé légèrement, brûle à l'air avec une flamme verte.

L'eau n'agit pas sur l'antimoine à la température ordinaire, elle est décomposée cependant, quand on la fait passer en vapeur sur de l'antimoine chauffé au rouge blanc (Regnault).

L'acide azotique, à froid comme à chaud, attaque l'antimoine.

Le produit résultant varie suivant la température et la concentration de l'acide; il est, en général, un mélange d'antimoniate d'oxyde d'antimoine (SbO^4) et d'acide antimonique SbO^5.

L'acide sulfurique concentré n'attaque pas l'antimoine à froid; à chaud, il donne un sulfate, en dégageant de l'acide sulfureux. Une solution d'acide sulfureux chauffée à 200 degrés, en tube scellé avec de l'antimoine métallique, donne du sulfure cristallisé (Geitner).

L'acide chlorhydrique étendu ou concentré attaque, mais très faiblement, l'antimoine cristallisé. L'attaque n'est plus négligeable quand le métal est finement divisé comme celui que l'on obtient par la précipitation d'un de ses sels

par le zinc ou le fer. D'après Gmelin, à l'ébullition avec l'acide chlorhydrique concentré il ne se dégage pas d'hydrogène.

L'eau régale dissout très facilement l'antimoine en donnant un mélange de proto et perchlorures.

Les alcalis n'attaquent pas l'antimoine; mais, s'il est très divisé, il peut se dissoudre dans les polysulfures alcalins en donnant des sulfantimoniates.

Le mélange de chlorate de potasse et d'antimoine chauffé ou frappé fortement détonne.

MODIFICATION ALLOTROPIQUE DE L'ANTIMOINE

Gore a signalé une modification allotropique de l'antimoine à laquelle il donne le nom d'antimoine amorphe, et que l'on obtient par l'électrolyse des solutions de chlorure, de bromure ou d'iodure de ce métal. Il convient, pour réussir, d'employer un courant faible et constant, tel que celui qui résulte d'une batterie de trois éléments de Smée ou de Grove, ainsi que des solutions fortement acides. En électrolysant une solution de 1 partie d'oxyde d'antimoine dans 5 à 6 parties d'acide chlorhydrique d'une densité égale à 1,12, le courant doit avoir une intensité telle, que le poids du métal déposé par heure sur une surface de 9 centimètres carrés soit supérieur à $0^{gr},045$. A partir de cette limite et au-dessous, l'antimoine se sépare à l'état cristallin et gris. Avec le bromure d'antimoine (1 partie d'oxyde dissous dans 10 parties d'acide bromhydrique d'une densité de 1,3), le poids du métal, précipité par heure, pour 9 centimètres carrés, doit atteindre de $0^{gr},194$ à $0^{gr},324$; avec l'iodure (1 partie d'oxyde d'antimoine dissous dans 15 parties d'acide iodhydrique d'une densité de 1,25) il doit atteindre $0^{gr},0648$.

L'électrode négative peut être en cuivre, en argent ou en platine.

L'antimoine amorphe obtenu avec le chlorure se présente sous forme de plaques brillantes d'un blanc d'argent; elles font explosion par le choc ou le frottement avec un corps dur, avec développement de chaleur, et quelquefois de lumière. Ce phénomène est accompagné de la production d'un nuage de vapeurs blanches que l'on doit attribuer à du chlorure d'antimoine interposé et volatilisé au moment de la transformation. Il se produit aussi brusquement vers 96 à 99 degrés, ou quand on touche le métal froid avec un fil métallique chauffé au rouge. Si l'on frotte cet antimoine amorphe sous l'eau à la température ordinaire, il ne se pulvérise pas et n'abandonne pas de chlorure à l'eau; mais, si le liquide est à la température de 75 degrés, l'antimoine amorphe détonne, l'eau se trouble par suite de la formation des produits de décomposition du chlorure d'antimoine par l'eau. Si on le chauffe pendant longtemps sous l'eau à une température inférieure à celle de sa décomposition, il perd la faculté de se décomposer avec élévation de température.

Les propriétés des dépôts amorphes, obtenus avec le bromure ou l'iodure, diffèrent entre elles et de celles du produit précédent. Ainsi, avec le bromure, la densité n'est que de 5,44, le dépôt est plus mat et moins compact; il ne se transforme brusquement en antimoine cristallisé, au contact d'un fil de fer

rougi, que s'il a été préalablement chauffé à 121 degrés; à 160 degrés, il fait spontanément explosion. Avec l'iodure, on obtient un dépôt gris feuilleté d'aspect faiblement métallique d'une densité = 5,25 qui ne se modifie qu'à 170 ou à 176 degrés sous l'influence d'un fil métallique rougi. Le dégagement de chaleur, au moment de la transformation, est moindre qu'avec les deux produits précédents.

Gore considère maintenant les précipités explosifs qu'il a obtenus comme des combinaisons instables, et en proportions variables d'antimoine avec les sels qui ont servi à les obtenir. Les quantités de substances étrangères qui se séparent au moment de l'explosion varient de 6,3 à 22,2 pour 100. La chaleur spécifique de l'antimoine amorphe est plus grande que celle du métal cristallisé, 0,0631 au lieu de 0,0543.

Lorsqu'on électrolyse un sel d'antimoine, les propriétés du dépôt galvanique varient avec la nature de la solution. Ainsi l'électrolyse d'une solution chlorhydrique de chlorure d'antimoine donne de l'antimoine détonant, peu adhérent à l'électrode.

Lorsqu'on ajoute à la solution de l'oxalate de potasse, le dépôt n'est plus détonant. Les tartrates alcalins donnent un peu de cohésion au précipité. Un courant de faible intensité, passant dans une solution de sulfure d'antimoine dans un mélange de sulfhydrate et de sulfate d'ammoniaque donne, un dépôt très adhérent (Classen). La solution de chlorure double d'antimoine et d'ammoniaque jouit de la même propriété (Bertrand).

ALLIAGES D'ANTIMOINE

L'antimoine s'allie facilement avec la plupart des métaux. Ces alliages s'obtiennent par fusion de l'antimoine avec le corps qu'on veut lui allier. En général, de petites quantités d'antimoine donnent de la dureté au métal dans lequel il entre; une grande quantité donne un alliage blanc, dur, à cassure grenue. Un certain nombre de ces alliages sont employés dans l'industrie; l'alliage avec le plomb constitue les caractères d'imprimerie; avec le zinc, on obtient ce qu'on appelle le *métal anglais*.

PHOSPHURE D'ANTIMOINE

On obtient cet alliage en projetant de petits morceaux de phosphore dans un bain d'antimoine fondu.

D'après Mac Iwor, ce composé se forme également dans l'action du phosphore en solution dans le sulfure de carbone, sur l'antimoine métallique ou son bromure. Ainsi préparé, le phosphure d'antimoine est une poudre rouge dont la composition répond à la formule $PhSb^2$.

ALLIAGE D'ANTIMOINE ET DE POTASSIUM

Lorsqu'on chauffe l'antimoine avec le potassium, ces deux métaux se combinent avec dégagement de chaleur et lumière; on obtient ainsi un alliage blanc, cristallin, s'oxydant lentement à l'air quand il n'y a pas excès du métal alcalin; on obtient ce même alliage par la calcination prolongée d'un mélange intime de carbonate de potasse, d'antimoine finement pulvérisé et de noir de fumée.

Si l'on porte par exemple, pendant deux heures, à une haute température, un mélange formé par une partie d'antimoine et de bitartrate de potasse (dont la calcination à l'abri de l'air fournira un mélange intime de carbone et de carbonate de potasse), on obtient un culot métallique renfermant environ 1/20 de potassium. D'après Loevig et Schweizer, lorsqu'on chauffe 5 parties de bitartrate avec 4 parties d'antimoine, lentement d'abord, jusqu'à carbonisation du mélange, puis pendant une heure au rouge blanc, et qu'on laisse le creuset se refroidir lentement dans le fourneau fermé, on obtient un alliage contenant 12 pour 100 de potassium. Pulvérisé à l'air, cet alliage s'échauffe de lui-même, puis s'enflamme; il provoque une violente décomposition de l'eau. Il sert principalement à la préparation des radicaux organométalliques de l'antimoine.

Les circonstances de production de cet alliage montrent pourquoi dans la fabrication de l'antimoine métallique, quand le métal se trouve au contact d'un alcali et du charbon, il renferme toujours un peu du métal alcalin.

ALLIAGE DE SODIUM ET D'ANTIMOINE

L'alliage de sodium et d'antimoine se prépare de la même manière que celui de potassium; les propriétés de ces deux alliages sont les mêmes.

ALLIAGE D'ANTIMOINE ET DE ZINC

On connaît deux alliages cristallisés de zinc et d'antimoine; leur composition répond aux formules $SbZn^3$ et $SbZn^2$. Cooke qui a étudié ces combinaisons donne au premier le nom de *stibiotrizincyle*, au deuxième, celui de *stibiobizincyle*. Ces combinaisons s'obtiennent par fusion directe des deux métaux. Ces alliages sont cassants; leur formation présente, d'après Cooke, des particularités très curieuses.

Pour obtenir ces composés bien cristallisés, on fond l'alliage; on le laisse refroidir lentement, et lorsqu'une partie est solidifiée, on décante la partie fluide. Lorsqu'on opère sur un alliage contenant 0,428 de zinc, on obtient de beaux prismes rhomboïdaux blanc d'argent qui décomposent l'eau à 100 degrés. Ces cristaux possèdent la même composition que l'alliage, au sein duquel ils se sont déposés. Lorsqu'on augmente la proportion de zinc jusqu'à 0,487, les cristaux obtenus par décantation ont encore la composition de l'alliage : ils ren-

ferment plus de zinc que ne l'exige la loi des proportions définies sans que ce changement de composition soit accompagné d'une altération dans la forme cristalline. On a pu obtenir ainsi des cristaux renfermant jusqu'à 0,55 de zinc. Le moindre excès d'antimoine change entièrement le caractère de la cristallisation; avec 0,418 de zinc, on a une masse confuse de lames minces de composition différente : c'est le stibiobizincyle $SbZn^2$. On obtient ce composé en cristaux rhomboïdaux, en faisant cristalliser un alliage renfermant au plus 0,315 de zinc. Ces deux alliages, et surtout le premier, décomposent l'eau comme nous l'avons dit; cette propriété les a fait employer pour préparer de l'hydrogène pur. Ils sont attaqués énergiquement par les acides étendus, mais l'attaque s'arrête bientôt à cause du dépôt d'antimoine sur l'alliage; elle recommence quand, par lavage, on a enlevé le dépôt.

ALLIAGE D'ANTIMOINE ET DE FER

Cet alliage se forme quand on réduit le sulfure d'antimoine par un excès de fer. C'est l'*antimoine martial*. L'antimoine et le fer s'allient au rouge. Lorsqu'on prend 1 partie de fer pour 2 d'antimoine, on obtient un alliage blanc plus fusible que le fer, mais beaucoup moins fusible que l'antimoine. Cet alliage est si dur, qu'il donne des étincelles avec le briquet. Il est connu sous le nom d'*alliage de Réaumur*.

ALLIAGE D'ANTIMOINE ET DE NICKEL

Ces métaux s'unissent par fusion avec dégagement de lumière; l'alliage a pour formule Ni^2Sb ; il forme le minéral appelé breithauptite. Sa densité est de 7,54. (Voy. *Minéraux*, p. 4.)

ALLIAGE D'ANTIMOINE ET DE CUIVRE

Lorsqu'on fond 2 parties d'antimoine avec 1 partie de cuivre, la combinaison se fait avec dégagement de chaleur et lumière; lorsqu'on prend parties égales des deux métaux, l'incandescence n'a plus lieu. L'alliage obtenu est légèrement violet; sa cassure est lamelleuse. Des traces d'antimoine rendent le cuivre cassant.

ALLIAGES D'ANTIMOINE ET DE PLOMB

Ces alliages se forment par fusion simultanée des deux métaux. Ils sont employés pour les caractères d'imprimerie. L'alliage qu'on emploie doit être très fusible et assez dur; celui qui convient le mieux renferme de 17 à 18 pour 100 d'antimoine; l'alliage des clichés n'en renferme que 14 pour 100. L'addition de

8 à 10 pour 100 d'étain donne de la ténacité à l'alliage dont le grain est plus fin. Ces composés, quand on les fond, présentent les phénomènes de liquation (Jussieu).

Voici la composition d'un certain nombre de ces alliages :

	Sb.	Bi.	Pb.
Alliage pour planches stéréotypes	14,29	»	85,71
	15,00	15,00	70,00
Alliage pour caractères d'imprimerie	20,00	»	80,00
	27,77	22,23	50,00
	5,32	29,58	65,10
	33,34	»	66,66

La densité d'un alliage d'antimoine et de plomb n'est pas égale à la densité moyenne des métaux qui entrent dans sa constitution ; les nombres suivants, déterminés par Riche, montrent ces variations de densité, ainsi que l'existence d'un maximum et d'un minimum.

Les densités des métaux constituants étant 6,641 pour l'antimoine, 12,364 pour le plomb, on trouve :

S	Densité théorique.	Densité trouvée.	Différence.
Sb^4Pb	7,237	7,214	— 0,023
Sb^3Pb	7,385	7,361	— 0,024
Sb^2Pb	7,651	7,622	— 0,029
SbPb	8,271	8,233	— 0,038
$SbPb^2$	9,046	8,999	— 0,047 dilatation maximum.
$SbPb^3$	9,570	9,562	— 0,008
$SbPb^4$	9,819	9,817	— 0,002
$SbPb^5$	10,040	10,040	0,000
$SbPb^6$	10,206	10,211	+ 0,005
$SbPb^7$	10,335	10,344	+ 0,009
$SbPb^8$	10,438	10,455	+ 0,017
$SbPb^9$	10,521	10,541	+ 0,020
$SbPb^{10}$	10,592	10,615	+ 0,023 contraction maximum.
$SbPb^{11}$	10,652	10,673	+ 0,021
$SbPb^{12}$	10,702	10,722	+ 0,020
$SbPb^{13}$	10,746	10,764	+ 0,018
$SbPb^{14}$	10,785	10,802	+ 0,017

ALLIAGES D'ANTIMOINE ET D'ÉTAIN

Ce sont des alliages blancs, durs et sonores. La densité de celui qui est formé à équivalents égaux SbSn est de 7,07.

1 partie d'antimoine fondue avec 3 d'étain donne un alliage qui peut être forgé, mais qui se gerce sur les bords.

On emploi dans l'industrie un grand nombre d'alliages d'antimoine et d'étain dont voici la composition :

	Sn.	Sb.	Cu.	Bi.	Pb.	Zn.
	—	—	—	—	—	—
Poterie d'étain.............	90,00	9,00	1,00	»	»	»
Métal argentin de Paris......	85,44	14,50	»	»	0,06	»
Métal du prince Robert......	84,75	15,25	»	»	»	»
Métal d'Alger...............	60,00	5,40	»	»	34,60	»
Pewter des Anglais..........	88,42	7,16	3,54	0,88	»	»
Minofor.....................	68,63	17,00	4,37	»	»	10,00
Métal de la Reine...........	73,36	8,88	»	8,88	8,88	»

Les alliages d'étain et d'antimoine sont très brillants au moment où ils sont livrés au commerce, mais ils perdent leur éclat, se ternissent et deviennent noirs. On leur rend leur premier lustre, en les frottant avec de l'huile dans laquelle on a délayé un peu de rouge d'Angleterre.

ALLIAGE D'ANTIMOINE ET D'ARGENT

Ces deux métaux s'unissent directement; les alliages blancs cassants que l'on obtient sont plus légers que ne le seraient, d'après le calcul, les combinaisons formées.

On trouve de ces alliages cristallisés dans la nature (voy. *Dyscrase*, *Minéraux*, p. 5).

ALLIAGE D'OR ET D'ANTIMOINE

L'or se combine facilement avec l'antimoine. Des traces de ce dernier métal rendent l'or assez cassant pour le rendre impropre aux usages monétaires.

On peut débarrasser l'or de ce métal en fondant l'alliage et en y faisant passer un courant de chlore gazeux.

ALLIAGE D'ANTIMOINE ET DE PLATINE

L'antimoine, comme les composés auxquels il ressemble, c'est-à-dire l'arsenic et le phosphore, s'unit avec incandescence au platine. On peut le montrer facilement en chauffant un peu d'antimoine sur une feuille de platine. La combinaison a lieu avec incandescence. Il y a formation d'un alliage fusible qui, fondant par suite de l'élévation de température produite, perce la feuille de platine.

L'alliage est une masse gris d'acier très cassante ; chauffé à l'air, cet alliage perd tout son antimoine.

HYDROGÈNE ANTIMONIÉ

On ne connaît jusqu'ici qu'une seule combinaison entre l'hydrogène et l'antimoine, car l'existence d'un hydrure solide analogue à celui d'arsenic est douteuse.

L'hydrogène antimonié fut découvert par Thompson, et étudié presque simultanément par d'autres chimistes (Vogel, Buchner, Meismer et Hankel, etc.).

L'hydrogène antimonié se forme quand l'hydrogène à l'état naissant se trouve en contact d'une combinaison soluble d'un sel d'antimoine.

On le prépare ordinairement en attaquant par un acide étendu un alliage de zinc et d'antimoine.

La proportion de zinc que doit renfermer l'alliage varie suivant les auteurs; ainsi, Lassaigne conseille de prendre 3 équivalents de zinc pour 2 d'antimoine, et Capitaine 2 de zinc pour 1 d'antimoine. Quand il y a un trop grand excès de zinc, le dégagement de gaz est rapide, mais c'est de l'hydrogène presque pur.

Si on prend plus de 1 équivalent d'antimoine pour 1 de zinc, le dégagement gazeux est très lent, mais on ne recueille encore que de l'hydrogène sensiblement pur.

Lorsqu'on décompose l'alliage d'antimoine et de potassium par l'acide chlorhydrique, on obtient de l'hydrogène antimonié (Sichiel), de l'hydrogène pur (Capitaine).

Le procédé qui semble donner le meilleur rendement est celui de Humpert, qui traite l'amalgame de sodium par une solution concentrée de chlorure d'antimoine.

Propriétés physiques. — C'est un gaz incolore. Sans odeur, d'après Capitaine; odeur d'hydrogène arsénié, d'après Thompson; une odeur particulière, mais différente de l'odeur de l'hydrogène arsénié, d'après Pfaff. D'après Lassaigne enfin, il a une odeur désagréable ressemblant un peu à celle de l'hydrogène sulfuré, sans agir cependant sur les sels de plomb.

Propriétés chimiques. — La chaleur décompose l'hydrogène antimonié en ses éléments, la décomposition commençant à une température bien plus basse que pour l'hydrogène arsénié. Si l'on décompose le gaz en le faisant passer à travers un tube chauffé, et qu'on y fasse passer ensuite des vapeurs d'iode, l'enduit métallique prend une couleur jaune rougeâtre, tout en restant amorphe et insoluble dans l'eau. L'arsenic, au contraire, donne une combinaison jaune-paille, brillante, cristallisée, et complètement soluble dans l'eau; cette propriété différentie complètement ces deux métalloïdes (Meismer et Hankel). Si l'on enflamme à l'extrémité d'une éprouvette ce gaz, il brûle en donnant des flocons blancs d'oxyde d'antimoine, sans déposer d'antimoine métallique (différence avec l'arsenic).

Un courant d'hydrogène antimonié enflammé à l'extrémité d'un tube effilé, brûle avec une flamme livide bleu verdâtre en donnant d'épaisses fumées

d'oxyde d'antimoine. Cependant, en coupant la flamme par un corps froid, une soucoupe de porcelaine, par exemple, il s'y dépose des taches analogues à celles que donne l'hydrogène arsénié. Les taches formées par ces deux métalloïdes sont d'ailleurs d'aspect différent; les taches d'antimoine étant beaucoup plus sombres que celles d'arsenic.

Lorsqu'on dissout dans l'acide sulfurique étendu un alliage de zinc contenant 1/5000ᵉ d'antimoine, on obtient de fortes taches d'antimoine; quand l'alliage n'en contient plus qu'un 1/13000ᵉ, les taches sont à peine sensibles.

L'hydrogène antimonié ne se dissout pas sensiblement dans l'eau, mais se décompose spontanément, au contact de ce liquide, avec séparation d'antimoine, dont les particules en suspension dans l'eau lui communiquent une coloration brune. Cette décomposition a lieu même en l'absence de l'eau; l'antimoine recouvre alors d'un enduit métallique les parois du vase. On observe cette décomposition chaque fois que l'on prépare l'hydrogène antimonié; l'appareil et le tube à dégagement noircissant rapidement par suite du dépôt d'antimoine.

D'après Vogel et Buchner, le chlore agit lentement sur le gaz.

Conduit à travers de l'eau de chlore, il est absorbé en se transformant en chlorure d'antimoine; les solutions de brome et d'iode agissent d'une manière analogue.

La solution aqueuse de sulfate de cuivre décompose aussi l'hydrogène antimonié; l'absorption est plus lente, il se forme des flocons noirs d'antimoniure de cuivre

La solution d'azotate d'argent absorbe l'hydrogène antimonié. La réaction peut s'exprimer par la formule

$$3\,AgO,AzO^5 + SbH^3 = 3\,HO,AzO^5 + Ag^3Sb.$$

D'après Houzeau, cette réaction peut servir à doser volumétriquement l'antimoine, le procédé étant applicable à tous les cas où les corps peuvent être ramenés à l'état d'une combinaison réductible par l'hydrogène, avec production d'hydrogène antimonié; car l'absorption du gaz est instantanée et complète, la quantité d'argent précipité étant proportionnelle à la quantité d'antimoine intervenue sous forme d'hydrogène antimonié. 1 gramme d'argent précipité équivaut à $0^{gr},1867$ d'antimoine. Par conséquent, le poids total d'argent étant connu dans sa solution titrée, il suffit d'apprécier celui qui reste en dissolution après le passage du gaz, pour doser l'antimoine. On titre l'argent restant par une solution de sel marin. Cette méthode est précieuse en ce qu'elle est applicable à l'analyse d'un mélange d'hydrogène antimonié et arsénié. En effet, le mélange de ces deux hydrures produit un dépôt d'argent équivalent à l'arsenic et à l'antimoine qui y est contenu, mais l'arsenic restant dans la solution à l'état d'acide arsénieux, peut y être titré par l'hypochlorite de soude. Défalquant donc du poids total d'argent perdu par la solution titrée celui qui correspond à l'arsenic de l'acide arsénieux trouvé, on a l'argent correspondant à l'antimoine et par conséquent le poids de ce dernier corps.

Les analyses faites par ce procédé sont concordantes et s'appliquent surtout aux dosages de petites quantités de ces substances.

L'acide azotique, l'acide sulfurique concentré, absorbent l'hydrogène antimonié en le détruisant. La potasse solide agit de même; d'après Dragendorff, on peut même employer des solutions de potasse de densité 1,25; l'antimoine se précipite entièrement à l'état métallique, c'est une nouvelle différence avec l'hydrogène arsénié.

L'hydrogène antimonié décompose le perchlorure de phosphore en donnant des trichlorures d'antimoine et de phosphore, de l'acide chlorhydrique :

$$SbH^3 + 3\,PhCl^5 = 3\,PhCl^3 + SbCl^3 + 3\,HCl.$$

Il est sans action sur le bichlorure d'étain (Mann).

La solution aqueuse de chlorure de mercure absorbe également l'hydrogène antimonié; l'absorption est complète quand le courant gazeux est suffisamment lent. La solution se trouble et laisse déposer des flocons blancs qui noircissent ensuite. Il semble se former d'abord un mélange de sous-chlorure de mercure Hg^2Cl et de chlorure d'antimoine :

$$12\,HgCl + SbH^3 = 6\,Hg^2Cl + SbCl^3 + 3\,HCl;$$

le chlorure d'antimoine formé se décomposant ensuite par l'eau; l'hydrogène antimonié en excès donne une réduction plus complète. C'est la deuxième phase de l'opération.

D'après Jacquelain, l'hydrogène antimonié réduit les solutions de chlorure d'or en donnant un dépôt d'or métallique. Avec le bichlorure de platine, l'absorption du gaz a lieu également; il se dépose un précipité noir, qui serait un antimoniure de platine.

L'hydrogène antimonié passant à travers les solutions alcooliques des métaux alcalins les colore en brun pâle d'abord, la couleur se fonce ensuite, puis la liqueur se trouble et laisse déposer des flocons noirs. L'hydrogène arsénié ne donne absolument rien; c'est une réaction très sensible pour déceler l'hydrogène antimonié dans l'hydrogène arsénié. Ainsi, lorsqu'on soumet à l'action de l'hydrogène naissant un mélange de 1 partie d'émétique pour 10 000 d'acide arsénieux, la solution alcoolique est colorée en brun (Meismer et Hankel).

L'hydrogène antimonié agit lentement sur le soufre à l'abri de la lumière, même à la température de 100 degrés. A la lumière directe du soleil, il se forme rapidement du sulfure rouge d'antimoine. L'expérience se fait en exposant une feuille de papier recouverte de soufre en poudre aux rayons du soleil dans une atmosphère de ce gaz (Jones).

HYDRURE D'ANTIMOINE SOLIDE

D'après Ruhland et les recherches plus précises de Marchand, lorsqu'on électrolyse une solution concentrée de sel ammoniac, en prenant un barreau d'antimoine comme pôle négatif, un gros fil de platine comme pôle positif, il se forme des flocons noirs, un abondant dégagement gazeux se produisant sur

l'antimoine. Avec une pile puissante il se produit constamment de petites détonations.

Le gaz brûle avec une flamme blanche très brillante, il y a production de fumées comme s'il contenait un hydrure d'antimoine spontanément inflammable.

Böttger au contraire par la décomposition du chlorhydrate d'ammoniaque n'a obtenu au pôle négatif que les résultats ordinaires, c'est-à-dire de l'hydrogène, de l'ammoniaque et du chlorure d'azote.

Si l'on traite un alliage de 1 d'antimoine pour 5 de zinc par l'acide chlorhydrique étendu, le résidu après pulvérisation est une poudre d'un gris noirâtre, qui, après lévigation pour la séparer des parties plus légères, épuisement par l'alcool, lavage et dessiccation au bain-marie, laisse une poudre noire qui, chauffée à 210, laisse dégager 0,001 de son poids d'hydrogène. L'hydrure de formule Sb^2H devrait en donner 0,004 de son poids, cette poudre n'est donc pas l'hydrure Sb^2H pur.

En résumé, les propriétés peu concordantes signalées pour ces deux hydrures d'antimoine laissent à penser qu'ils n'ont été obtenus jusqu'ici que très impurs et en très faible quantité.

OXYDE D'ANTIMOINE

A l'air humide, l'antimoine se recouvre d'un léger enduit d'un sous oxyde; il paraît alors gris foncé.

Lorsqu'un barreau d'antimoine sert d'électrode positive à la décomposition de l'eau, il se recouvre d'une couche gris bleuâtre de sous-oxyde qui, après dessiccation, devient d'un gris noirâtre. Pour obtenir une plus grande quantité de ce composé, on place, dans de l'eau, de l'antimoine finement pulvérisé; on y fait arriver le pôle positif d'une pile, par l'intermédiaire d'un fil de platine, on sépare de temps en temps, par décantation, les flocons gris bleuâtre du sous-oxyde formé du restant de l'antimoine. Après dessiccation, ce composé est d'un gris noirâtre. Sous l'action d'un brunissoir d'acier il ne prend pas l'éclat métallique; traité par l'acide chlorhydrique, il se décompose en oxyde soluble et en métal qui se dépose (Berzelius).

Proust considère ce composé comme un mélange d'oxyde SbO^3 et de métal.

D'après Marchand, ce composé peut se préparer par l'électrolyse d'une solution d'émétique. Le sous-oxyde de formule Sb^3O^4 vient au pôle positif. C'est une poudre noire prenant l'éclat métallique sous l'action du brunissoir.

Elle est décomposée par les acides, même par l'acide tartrique, en oxyde et antimoine métallique.

Böttger n'a pu obtenir ce composé par la méthode de Marchand.

OXYDE D'ANTIMOINE

Historique. — Ce composé d'antimoine était connu des alchimistes; ils avaient

donné aux cristaux de ce corps, à cause de leur beauté, les noms de : fleurs argentines, fleurs martiales, neige d'antimoine.

État naturel. — Il se trouve dans la nature à l'état d'exitèle (oxyde d'antimoine prismatique), de sénarmontite (oxyde octaédrique) (voy. *Minéraux*, p. 6 et 12).

CIRCONSTANCES DE PRODUCTION

L'antimoine, chauffé à l'ébullition au contact de l'air, brûle avec une flamme blanc bleuâtre en se transformant en oxyde, qui se dépose sur les corps froids environnants.

Si l'on projette l'antimoine fondu d'une certaine hauteur sur une plaque de tôle, le métal se divise et s'oxyde avec incandescence en produisant d'épaisses fumées. Chauffé au chalumeau sur du charbon, l'antimoine s'oxyde en donnant une épaisse fumée blanche qui recouvre le charbon ; ce phénomène dure encore quelques instants après qu'on a retiré l'essai de la flamme ; il est surtout bien prononcé lorsqu'on dirige un courant d'air sur le métal. Si l'on tient l'essai sans le déranger ni l'agiter, pour permettre à la fumée de monter bien verticalement, chaque grain métallique se recouvre d'un réseau d'aiguilles brillantes d'oxyde d'antimoine.

Lorsque le métal contient une trace d'arsenic, il brûle en donnant une odeur d'ail ; s'il en est exempt, il ne dégage pas d'odeur (Liebig, Capitaine). Au contraire, d'après Pfaff, Vöhler et Martius, l'antimoine pur donne une odeur particulière différente de l'odeur d'ail.

L'acide nitrique chauffé avec l'antimoine dégage des oxydes d'azote et le transforme en un mélange d'azotate basique, d'acide antimonique (SbO^5) et d'antimoniate d'oxyde d'antimoine (SbO^4) ; cependant l'acide exempt de produits nitrés ne produit pas l'attaque du métal, elle commence seulement avec un acide très concentré. L'eau régale n'agit pas tant qu'elle est assez étendue et assez froide pour que les deux acides ne réagissent pas l'un sur l'autre en donnant du chlore et des produits nitreux.

On peut montrer que l'attaque de l'antimoine par l'eau régale est due aux produits nitreux et non pas au chlore, en laissant tomber quelques gouttes d'acide azotique chargé de produits nitreux : l'attaque commence immédiatement, puis se continue d'elle-même, tandis qu'un courant de chlore n'agit pas (Millon).

La vapeur d'eau passant sur de l'antimoine chauffé au rouge blanc, donne de l'hydrogène et de l'oxyde d'antimoine cristallisé (Regnault).

Si l'on fond l'oxyde de plomb avec de l'antimoine, on obtient du plomb métallique et de l'oxyde d'antimoine.

PRÉPARATION DE L'OXYDE D'ANTIMOINE

Le plus ancien mode de préparation consiste à brûler l'antimoine métallique

en condensant les fumées qui se dégagent. On chauffe au rouge le métal dans un creuset de terre, surmonté d'un autre creuset percé d'un trou pour donner accès à l'air. L'oxyde ainsi obtenu (fleurs argentines d'antimoine) contient l'arsenic que pouvait renfermer le métal, et, en général, un peu d'antimoniate d'oxyde SbO^4.

On obtient aussi l'oxyde d'antimoine par voie humide :

1° En versant, peu à peu, dans une solution bouillante de carbonate de soude, maintenue en excès, une solution de chlorure d'antimoine dans l'acide chlorhydrique, l'oxyde prismatique se précipite ; on obtient l'oxyde octaédrique en ajoutant de l'eau bouillante à une solution acide de protochlorure d'antimoine jusqu'à ce que le précipité cesse de se redissoudre, puis laissant refroidir lentement. L'oxyde octaédrique ainsi préparé renferme toujours du chlore, il contient probablement de l'oxychlorure d'antimoine $SbCl^3,5SbO^3$.

2° On fait digérer de la poudre d'Algaroth avec une solution de carbonate de potasse ou de soude, on lave ensuite ; on obtient ainsi un oxyde exempt d'oxydes supérieurs (SbO^5) (SbO^4), mais qui retient toujours de l'alcali, dont il est très difficile de se débarrasser par lavages.

On peut traiter de la même façon le sulfate d'antimoine obtenu en traitant l'antimoine par l'acide sulfurique à chaud. Par ébullition avec l'eau du sulfate d'antimoine, la plus grande partie de l'acide est enlevée, ce qui nécessite alors moins d'alcali. Ce procédé présente le même inconvénient que le précédent.

3° Lorsqu'on chauffe l'antimoine pulvérisé avec de l'acide azotique jusqu'à ce qu'on ait obtenu une poudre blanche, on n'obtient qu'un mélange d'azotate et d'antimoniate d'oxyde d'antimoine. On ne peut trouver ni une température ni une concentration de l'acide telles que l'antimoine soit totalement transformé en oxyde.

On peut montrer la présence de l'antimoniate d'oxyde (SbO^4), même après une action énergique de l'acide azotique, en fondant cet oxyde avec du sulfure d'antimoine dans un tube où l'on fait passer un courant d'acide carbonique ; dans ce cas, il se dégage de l'acide sulfureux (Rose).

La formation d'un oxyde supérieur à SbO^3 se montre également en traitant le mélange obtenu par une solution chaude de bitartrate de potasse, car il y a toujours un résidu dans ce cas.

L'acide nitrique agissant sur l'antimoine à une température peu élevée en transforme la moitié environ en antimoniate d'oxyde d'antimoine SbO^4 ; à l'ébullition plus des deux tiers. Au contraire une partie d'antimoine finement pulvérisée mise à digérer avec 2 parties d'eau régale et 4 parties d'eau, donne, après lavage, 0,96 parties d'oxyde d'antimoine pur.

4° On peut chauffer l'oxychlorure d'antimoine. Ce composé se dédouble sous l'action de la chaleur ; le trichlorure se volatilise, l'oxyde restant fond, puis se prend en masse par refroidissement.

5° On projette rapidement dans un creuset porté au rouge, un mélange de 74 parties d'antimoine, 39 de salpêtre, 34 de bisulfate de potasse, on maintient au rouge le creuset pendant quelque temps. La masse fondue est mise à bouillir avec l'eau ; d'abord avec de l'eau pure, puis avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, puis de nouveau avec de l'eau pure. Il reste de longues ai-

guilles prismatiques d'oxyde d'antimoine. L'arsenic s'en va dans la première eau de lavage, mais le fer reste (Preuss).

6° On obtient également de l'oxyde d'antimoine en faisant bouillir de la stibine avec une solution concentrée de protochlorure de fer additionnée d'acide chlorhydrique. Le sulfure se dissout peu à peu. On étend d'eau; l'oxychlorure qui se précipite est lavé d'abord, puis décomposé par une solution de soude (Riecker).

7° Pour avoir de l'oxyde d'antimoine absolument pur, il faut partir du chlorure ou de l'oxychlorure d'antimoine purs. Nous indiquerons plus loin leur mode de préparation à l'état de pureté. On fait bouillir ces composés avec une solution étendue d'ammoniaque, en renouvelant la solution alcaline jusqu'à ce que quelques gouttes de la liqueur saturée par l'acide azotique ne troublent plus l'azotate d'argent, puis on lave l'oxyde jusqu'à ce que les eaux de lavage ne présentent plus la réaction alcaline.

On doit prendre une solution alcaline, car l'oxyde préparé par une courte ébullition du chlorure d'antimoine avec l'eau pure contient en général du chlore, ce qu'on peut vérifier soit en faisant bouillir quelques instants le produit avec une lessive de soude, soit en le dissolvant dans l'acide fluorhydrique et en cherchant dans les deux cas le chlore dans la solution.

On prend un alcali volatil comme l'ammoniaque, parce qu'avec la potasse et la soude, si on les prend en proportion strictement équivalentes au chlore contenu, tout le chlore n'est pas enlevé. Si l'on prend, au contraire, un excès d'alcali, une partie de ce dernier reste fixée sur l'oxyde d'antimoine à l'état d'antimonite et il est très difficile de s'en débarrasser par lavages. La fixation de l'alcali se montre facilement en chauffant l'oxyde avec de l'acide chlorhydrique concentré; le chlorure d'antimoine se volatilise laissant le chlorure alcalin comme résidu fixe (Guntz).

Il existe deux variétés cristallographiques d'oxyde d'antimoine qu'on trouve toutes deux dans la nature, l'exitèle et la sénarmontite (voy. *Minéraux*, p. 6 et 12).

Le dimorphisme a été observé pour la première fois par Wöhler sur l'oxyde obtenu par calcination de l'antimoine à l'air.

Comme l'acide arsénieux, l'oxyde d'antimoine se présente sous forme de prismes et d'octaèdres; mais, contrairement à l'acide arsénieux, la forme la plus stable est la forme prismatique.

D'après Guntz, la transformation de l'oxyde octaédrique en oxyde prismatique dégage $+0^{Cal},6$ par équivalent.

On obtient ces deux formes cristallines en brûlant l'antimoine dans un creuset, ou en sublimant l'oxyde dans un tube de porcelaine traversé par un courant d'air très lent; l'oxyde octaédrique occupe les parties les plus froides du tube, l'oxyde prismatique se trouve principalement dans les parties avoisinant le métal.

Lorsqu'on soumet l'oxyde octaédrique à une nouvelle sublimation, il se transforme totalement en oxyde prismatique (Terreil).

L'oxyde d'antimoine de la province de Constantine a dû se produire dans des circonstances analogues, car on y observe les deux formes, nettement séparées l'une de l'autre, dans des veines distantes d'environ 6 kilomètres.

Propriétés physiques. — L'oxyde d'antimoine est dimorphe. La densité des cristaux prismatiques est de 3,72; celle des cristaux octaédriques est de 5,11. Terreil a trouvé les mêmes densités pour les cristaux naturels; 3,70 pour l'exitèle, 5,20 pour la sénarmontite (voy. *Minéraux*). D'après Dana, la densité de l'exitèle serait au contraire égale à 6,56.

Le coefficient de dilatation linéaire de la sénarmontite est de 0,000 019 63. La variation de ce coefficient est de 0,57 (Fizeau).

Victor et Charles Meyer ont pris la densité de vapeur de l'oxyde d'antimoine. Ils se sont servis d'un four Perrot chauffé vers 1560 degrés. Le ballon était rempli d'azote. A cette température, l'oxyde d'antimoine se volatilise instantanément. La densité de vapeur trouvée correspond à la formule Sb^2O^6.

Soumis à l'action de la chaleur, l'oxyde d'antimoine devient momentanément jaune; il fond au rouge sombre et peut être sublimé au rouge vif.

Propriétés chimiques. — Les deux variétés cristallographiques d'oxyde d'antimoine diffèrent par quelques-unes de leurs propriétés, l'oxyde prismatique semblant être plus attaquable par les réactifs que l'oxyde octaédrique. Ainsi l'oxyde prismatique est coloré en brun par le sulfhydrate d'ammoniaque, qui laisse intacts et parfaitement brillants les cristaux octaédriques. Cette propriété disparaît quand on pulvérise finement l'oxyde. L'oxyde prismatique se dissout aussi plus facilement dans les alcalis et les acides que l'oxyde octaédrique (Terreil).

Les propriétés que nous allons énoncer sont communes aux deux variétés d'oxyde.

L'oxyde d'antimoine est très peu soluble dans l'alcool et dans l'eau, surtout dans l'eau froide; l'eau bouillante en dissout un peu plus, mais ne laisse pas déposer cet oxyde par le refroidissement; la solution se maintient sursaturée. Chauffé au rouge au contact de l'air, il se transforme en antimoniate d'oxyde (SbO^4) en brûlant comme de l'amadou; dans un courant d'hydrogène, l'oxyde est réduit, il se forme de l'antimoine métallique.

Par fusion avec du soufre, il donne de l'acide sulfureux. S'il y a peu de soufre, il y a combinaison de l'oxyde et du sulfure formé (verre d'antimoine).

S'il y en a un excès, il ne se forme que du sulfure d'antimoine (Proust).

D'après Weber, au rouge, un courant de chlore transforme l'oxyde en un mélange de proto et perchlorures d'antimoine et antimoniate d'oxyde (SbO^4).

L'oxyde d'antimoine est réduit au rouge par le charbon plus facilement que l'antimoniate d'oxyde (SbO^4) et l'acide antimonique (SbO^5). Fondu avec du cyanure de potassium, il donne le métal et du cyanate de potasse. L'oxyde de carbone produit aussi cette réduction (Gmelin).

L'oxyde d'antimoine se dissout facilement à froid dans l'acide chlorhydrique concentré (l'influence de la concentration de l'acide sera étudiée à propos des oxychlorures d'antimoine), lentement, mais complètement à froid, rapidement à l'ébullition, dans l'acide tartrique, les bitartrates de potasse et de soude, très facilement dans l'acide fluorhydrique, quelle que soit la concentration de l'acide. Il se dissout aussi, mais plus lentement, dans des solutions de potasse et de soude, dans les polysulfures alcalins, ainsi que dans le sulfhydrate d'ammo-

niaque contenant un excès de soufre. La dissolution est cependant complète à l'ébullition. L'oxyde est insoluble dans l'acide azotique et l'acide sulfurique étendus; dans l'acide sulfurique fumant, l'oxyde se dissout à chaud et laisse déposer par refroidissement du sulfate d'antimoine cristallisé en écailles brillantes.

La chaleur de formation de l'oxyde d'antimoine a été trouvée de $83^{Cal},7$:

$$\text{Sb sol.} + O^3\text{gaz.} = SbO^3 \text{ sol. prismat.} + 83^{Cal},7.$$

Il se dissout aussi dans le chlorure d'antimoine bouillant en donnant par refroidissement une masse grise qui serait un oxychlorure complexe, d'après Schneider.

Propriétés chimiques. — L'oxyde d'antimoine paraît former plusieurs hydrates.

D'après Schaffner et Frésenius, on obtient l'hydrate ($SbO^3,2HO$), en opérant de la manière suivante : On dissout le sulfure d'antimoine dans une lessive de potasse, et on y ajoute goutte à goutte une solution de sulfate de cuivre, jusqu'à ce qu'un essai filtré et décomposé par les acides donne un précipité blanc pur, sans coloration jaunâtre. On filtre le tout; la solution neutralisée par un acide laisse déposer l'hydrate.

Voici comment, d'après Clarke, on peut préparer un hydrate d'oxyde d'antimoine de formule ($SbO^3,3HO$). A une solution d'émétique, on ajoute une solution de chlorure de baryum; il se précipite un tartrate double d'antimoine et de baryum. Ce sel est purifié d'abord, puis traité par la quantité rigoureusement équivalente d'acide sulfurique étendu et refroidi; on filtre ensuite; la liqueur passe claire, se trouble et laisse déposer une poudre blanche. Ce précipité, qui se forme plus rapidement lorsqu'on élève la température ou s'il y a un excès d'acide sulfurique, est lavé soigneusement et séché à 100 degrés; c'est l'hydrate cherché. Il conserve encore toute son eau à 150 degrés; mais chauffé au delà, il se déshydrate.

Suivant Capitaine, l'hydrate (SbO^3,HO) se formerait dans l'action du chlorure d'antimoine sur une solution froide de carbonate de soude.

COMBINAISONS DE L'OXYDE D'ANTIMOINE

L'oxyde d'antimoine est un oxyde indifférent. Tous ses sels, sauf les tartrates, sont peu stables; les combinaisons sont incolores ou légèrement jaunâtres. Elles ont le goût et les effets de l'émétique.

Les sels de l'oxyde d'antimoine sont, en général, insolubles ou très peu solubles dans l'eau, qui les décompose d'ailleurs en leur enlevant une partie de leur acide, en laissant un sel basique.

Quelques acides organiques donnent des sels doubles plus solubles. L'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide saccharique, etc., et en général, les acides organiques possédant en même temps la fonction alcool, ajoutés aux solutions

alcalines ou acides de l'oxyde d'antimoine, empêchent leur décomposition par l'eau (Jungfleisch).

Les solutions d'oxyde d'antimoine dans l'acide chlorhydrique ou l'acide tartrique donnent avec l'hydrogène sulfuré un précipité jaune orangé, facilement soluble dans le sulfure d'ammonium, partiellement dans les alcalis, insoluble dans les acides étendus.

Les alcalis précipitent l'oxyde d'antimoine de ses solutions sous forme d'une poudre blanche qui se redissout à froid dans un grand excès de précipitant. Les carbonates alcalins précipitent l'oxyde sous forme d'une poudre blanche volumineuse, le précipité ne se redissolvant qu'à chaud dans un excès de précipitant. Quand la solution renferme de l'acide tartrique, les carbonates alcalins, et même l'ammoniaque, ne précipitent l'oxyde qu'au bout d'un certain temps.

Le phosphate de soude précipite incomplètement les solutions d'oxyde d'antimoine; la précipitation est plus complète avec l'acide oxalique, mais elle est très lente.

Le ferrocyanure donne un précipité blanc de ferrocyanure d'antimoine; le cyanure rouge ne donne rien.

La noix de galle donne un précipité jaune.

Le chlorure d'or donne un précipité d'or métallique.

Les solutions alcalines d'oxyde d'antimoine se reconnaissent facilement à ce que, traitées par l'azotate d'argent ammoniacal, elles donnent un précipité de sous-oxyde d'argent noir, insoluble dans un excès d'ammoniaque. D'après Pillitz, le précipité noir obtenu est un mélange en proportions variables d'argent métallique, d'oxyde d'argent et d'antimoine libre.

L'hydrogène sulfuré précipite du sulfure d'antimoine, même dans des solutions très acides. Ainsi 1 partie d'émétique dissoute dans 10000 parties d'eau et 5000 parties d'acide chlorhydrique donne un léger trouble avec l'hydrogène sulfuré; avec 15000 d'eau et 7500 d'acide, on a encore une coloration jaune; plus étendue encore, la solution ne se colore plus d'une façon appréciable (Reinsch).

Dans les solutions neutres et étendues, il y a coloration en jaune seulement; la précipitation du sulfure se fait en acidulant la liqueur ou en chauffant.

D'après Schulze, le sulfure d'antimoine peut être considéré comme étant dans ces circonstances à l'état colloïdal.

Les sulfures alcalins donnent un précipité jaune orangé qui se redissout dans un excès du précipitant, surtout quand on chauffe légèrement.

Les solutions acides d'oxyde d'antimoine donnent, avec une solution d'hyposulfite de soude, un précipité jaunâtre, qui rougit ensuite (vermillon d'antimoine) en se transformant en un oxysulfure.

De la solution d'oxyde d'antimoine dans l'eau ou les acides, le zinc, le cadmium, l'étain, le plomb, le fer, le cobalt, précipitent tout l'antimoine sous forme d'une poudre noire. Avec le bismuth et le cuivre, la précipitation est incomplète. L'antimoine, finement divisé, qu'on obtient ainsi, s'oxyde facilement à l'air quand on le sèche (Fischer).

Dans une solution d'oxyde d'antimoine, dans l'acide chlorhydrique même, lorsqu'elle ne contient qu'un 1/200000 d'oxyde, le cuivre se recouvre d'un

enduit violet. Lorsqu'on emploie une solution d'émétique, la coloration ne se produit que par l'addition d'un peu d'acide chlorhydrique (Reinsch).

SULFITE D'ANTIMOINE

On fait digérer l'oxyde avec une solution aqueuse d'acide sulfureux; on peut également saturer, par l'acide sulfureux, une solution d'oxyde dans l'acide chlorhydrique. On obtient une poudre blanche insoluble dans l'eau (Berzelius).

SULFATES D'OXYDE D'ANTIMOINE

On connaît plusieurs sulfates d'antimoine, mais l'on n'est pas bien d'accord sur leur composition.

Suivant Péligot, en traitant à chaud l'oxychlorure d'antimoine par l'acide sulfurique concentré, il se dégage de l'acide chlorhydrique; par refroidissement, il se dépose des cristaux aiguillés de formule $SbO^3,4SO^3$.

On obtient un autre sulfate de formule $SbO^3,2SO^3$, en traitant l'oxyde d'antimoine par l'acide sulfurique de Nordhausen. On dessèche ces corps en même temps qu'on les débarrasse de l'excès d'acide sulfurique par un séjour prolongé sur des plaques poreuses. En traitant par l'eau chaude les sels précédents, on obtient un composé de formule $2SbO^3,SO^3,2HO$.

Schulz Sellack a obtenu le sulfate $SbO^3,4SO^3$ en petits cristaux brillants, en dissolvant l'oxyde d'antimoine dans l'acide sulfurique de Nordhausen.

Le sulfate $SbO^3,3SO^3$, cristallisé en longues aiguilles soyeuses, s'obtient en évaporant une solution d'oxyde dans l'acide sulfurique concentré. Ce dernier sel est inaltérable dans l'air sec, mais est décomposé par l'eau. Chauffé au rouge, il perd de l'acide sulfurique.

D'après Dexter, l'acide sulfurique concentré et chaud dissout beaucoup d'oxyde d'antimoine. Par refroidissement, le sulfate neutre $SbO^3,3SO^3$ se dépose en longs prismes droits à base carrée; très peu d'antimoine reste en solution; il n'en resterait pas si l'on s'était servi d'acide concentré étendu de la moitié de son poids d'eau.

Lorsqu'on fait bouillir l'oxyde d'antimoine avec de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, on obtient une liqueur trouble; si l'on continue l'ébullition jusqu'à ce que l'acide ait atteint une certaine concentration, elle s'éclaircit subitement, et, s'il y a un excès d'oxyde, il se sépare une poudre grenue, formée de prismes rhomboïdaux microscopiques, qui disparaissent de nouveau lorsqu'on continue l'évaporation, et sont remplacés par de petits octaèdres paraissant appartenir au système régulier. L'acide sulfurique de densité 1,6 ne donne que des octaèdres qui sont la combinaison $SbO^3,2SO^3$; celui de densité 1,57 ne donne que des prismes qui paraissent correspondre à la formule $3SbO^3,5SO^3+2HO$.

Le sulfate $SbO^3,3SO^3$ s'obtient également en chauffant de l'antimoine mé-

tallique avec de l'acide sulfurique; il se dégage de l'acide sulfureux. Par refroidissement le sel se dépose en petites aiguilles.

Dexter n'admet pas l'existence du sel de Péligot de formule $SbO^3,4SO^3$.

Brandes obtient le sulfate $SbO^3,2SO^3$ en laissant digérer avec de l'alcool le sulfate $SbO^3,3SO^3$.

Le sulfate d'antimoine chauffé au rouge dégage de l'acide sulfureux et de l'oxygène (Gay-Lussac). Les gaz sont mélangés d'acide sulfurique anhydre (Bussy); il se sublime en même temps de l'oxyde d'antimoine (Bucholz). Chauffé dans un courant d'hydrogène, le sulfate se transforme en un mélange d'antimoine métallique, de sulfure et d'oxyde (Arfvedson).

SÉLÉNITE D'ANTIMOINE

En faisant digérer de l'oxyde d'antimoine avec un excès d'acide sélénieux, on obtient un sel de formule $(2SbO^3,3SeO + SeO^2)$? (Nilson).

SÉLÉNIATE D'ANTIMOINE

Par fusion de poids équivalents d'acide sélénique et d'oxyde d'antimoine, on obtient une masse vitreuse, transparente, d'un brun jaunâtre (Berzelius).

AZOTATE D'OXYDE D'ANTIMOINE

L'azotate neutre $SbO^3,3AzO^5$ n'est pas connu.

On obtient un azotate basique en cristaux nacrés, lorsqu'on dissout l'oxyde d'antimoine dans l'acide azotique fumant. La composition de ce sel répond à la formule $2SbO^3,AzO^5$. Lorsqu'on traite l'antimoine par l'acide azotique, il ne s'en dissout qu'une petite quantité à l'état d'azotate. Dans ce cas comme dans l'attaque du phosphore par l'acide nitrique, il y a formation d'azotate d'ammoniaque, l'eau étant décomposée (Personne).

Ce sel est complètement décomposé par l'eau (Péligot).

PHOSPHITE D'ANTIMOINE

Lorsqu'on neutralise par de l'ammoniaque la solution dans l'eau du trichlorure de phosphore, et qu'on y ajoute de l'émétique, la solution reste limpide. Si l'on y verse de l'acide chlorhydrique, elle laisse déposer une poudre blanche; c'est le phosphite d'antimoine. Séchée et chauffée ensuite au rouge, cette poudre dégage de l'hydrogène exempt d'hydrogène phosphoré; elle est soluble dans un excès d'acide chlorhydrique (Rose).

PHOSPHATES D'ANTIMOINE

L'acide phosphorique dissout un peu d'oxyde d'antimoine. La solution ne cristallise pas; par évaporation à chaud, elle donne une masse noire tirant sur le vert, qui fond au rouge vif en une masse vitreuse transparente.

D'après Brandes, la solution acide laisse déposer de petits prismes dont la composition répond à la formule $2\,SbO^3,3\,PhO^5,2\,HO$. Ces cristaux, lavés à l'eau froide, perdent de l'acide phosphorique et se transforment en un sel de composition $2\,SbO^3,PhO^5$; lavés pendant longtemps à l'eau bouillante, le résidu est formé par le sel $4\,SbO^3,PhO^5$.

Les résultats de l'analyse sont les suivants :

		Trouvé.
Pour $2SbO^3,3PhO^5,2HO$.	$2\,SbO^3$.	56,00
	$3\,PhO^5$.	40,65
	$2\,HO$.	4,00
Pour $2SbO^3,PhO^5$........	$2SbO^3$.	80,40
	PhO^5.......	19,55
Pour $4SbO^3,PhO^5$........	$4\,SbO^3$.	89,40
	PhO^5.......	10,31

ARSÉNITE D'ANTIMOINE

L'antimoine finement pulvérisé se dissout lentement dans une solution aqueuse concentrée d'acide arsénique. Il se forme de l'arsénite d'antimoine qui se précipite lorsqu'on étend d'eau la solution (Berzelius). — Ce sel se forme aussi par voie sèche en chauffant de l'arsenic métallique avec de l'acide antimonique; on obtient ainsi une masse vitreuse transparente.

ARSÉNIATE D'ANTIMOINE

On obtient ce sel, sous forme d'une poudre blanche, en précipitant une solution d'oxyde d'antimoine dans l'acide chlorhydrique, par une solution d'arséniate de potasse.

CHROMATE D'ANTIMOINE

Le chromate de potasse donne, dans une solution chlorhydrique d'oxyde d'antimoine, un précipité d'un brun jaunâtre, qui se dissout dans l'excès du chlorure avec une coloration verte (Thomson). La coloration verte est due probablement à la réduction de l'acide chromique et à la formation de sesquioxyde de chrome.

VANADATE D'ANTIMOINE

La solution d'émétique donne avec le vanadate d'ammoniaque un précipité jaune rougeâtre qui se dissout par agitation dans la liqueur (Prideaux).

MOLYBDATE D'ANTIMOINE

On l'obtient par double décomposition sous forme d'une poudre jaune soluble dans l'eau bouillante (Berzelius).

ANTIMONITES DE SOUDE

D'après Terreil, les cristaux qui se précipitent par refroidissement d'une solution de soude qui a bouilli avec de l'oxyde d'antimoine, ne sont pas, comme on l'a cru pendant longtemps, de l'oxyde d'antimoine octaédrique, mais bien des antimonites. Ce ne sont pas des octaèdres réguliers, car ils dépolarisent la lumière et présentent souvent le phénomène des anneaux colorés, mais bien des octaèdres dérivant d'un prisme à base carrée.

Lorsque la solution de soude est étendue, on obtient le sel $NaO,SbO^3,6HO$ en octaèdres incolores de densité 2,86, difficilement solubles dans l'eau bouillante et se précipitant complètement par le refroidissement. Ils adhèrent fortement au vase.

La solution de ce sel est neutre; précipite l'azotate d'argent en blanc; ne précipite le chlorure de baryum que si l'on ajoute de l'ammoniaque; est colorée en jaune par l'hydrogène sulfuré, mais ne précipite que par l'addition d'un acide; n'est pas colorée par le sulfure d'ammonium; précipite les sels de plomb et de mercure en blanc; ceux de peroxyde de fer en blanc jaunâtre; ceux de cuivre en blanc bleuâtre. Tous ces précipités sont solubles dans l'acide azotique.

L'ammoniaque colore d'abord le sel en brun foncé, puis le dissout en le décolorant. Cette réaction est caractéristique.

On obtient le composé $NaO,3SbO^3,2HO$ en dissolvant l'oxyde d'antimoine dans des solutions concentrées de soude.

Les cristaux que l'on obtient par refroidissement ont une densité égale à 5,05. Ils sont presque insolubles dans l'eau, sont colorés en jaune rougeâtre par le sulfure d'ammonium.

Lorsqu'on chauffe au rouge de l'oxyde d'antimoine avec un excès de carbonate de soude, il se forme de l'antimonite de soude NaO,SbO^3 et l'acide carbonique se dégage (Mitscherlich). L'eau enlève à la combinaison la plus grande partie de l'alcali (Rose).

La solution d'oxyde d'antimoine dans la solution de soude exposée à l'air, laisse, au bout de quelque temps, déposer des cristaux d'antimoniate de soude (Mitscherlich).

ANTIMONITE DE POTASSE

On fait digérer de l'oxychlorure d'antimoine avec une solution aqueuse de potasse. L'oxychlorure se transforme en une poudre grenue, de couleur grise ; peu soluble dans l'eau. Cette poudre est légèrement soluble à l'ébullition dans une lessive étendue de potasse ; par refroidissement, d'après Berzelius, le sel se précipite en petits cristaux brillants et parfaitement transparents. L'oxyde d'antimoine pur donne, avec la solution de potasse, la même combinaison. Ce sel perd de la potasse quand on lave jusqu'à ce qu'il n'en contienne plus que 6,35 pour 100 environ, puis n'en perd plus, même lavé à l'eau bouillante ; il se dissout intégralement dans 425 parties d'eau (Brandes).

L'antimonite de potasse se dissout plus facilement dans les solutions étendues que dans les solutions concentrées de potasse. A l'air cette solution se transforme bientôt en carbonate de potasse et en antimoniate, qui se précipite. Un excès d'oxyde d'antimoine au rouge chasse l'acide carbonique du carbonate de potasse en donnant une combinaison facilement fusible ; avec excès de carbonate, au contraire, elle fond difficilement et se décompose en antimoine et en un mélange d'antimoniate et d'antimonite de potasse (KO,SbO^4) (Liebig).

L'oxyde d'antimoine fraîchement précipité se dissout dans un excès d'une solution aqueuse de potasse ou d'un grand excès de carbonate de potasse ; mais, si l'on ne met qu'une quantité d'alcali insuffisante pour produire une dissolution complète, l'oxyde ne retient que très peu d'alcali, 1 centième au plus. Lorsqu'on fond l'oxyde d'antimoine avec du carbonate de potasse et qu'on fait bouillir la masse avec de l'eau, l'oxyde d'antimoine qui reste insoluble, contient un peu plus de 1 centième de potasse, mais cette quantité est insuffisante pour donner lieu à une combinaison où le rapport de la base à l'acide soit un nombre simple (Rose et Warrentrapp).

D'après Terreil, on ne peut obtenir des antimonites de potasse cristallisés.

CYANURE D'ANTIMOINE

Le ferrocyanure de potassium donne dans une solution d'un sel d'antimoine un précipité blanc qui est un ferrocyanure d'antimoine (Atterberg).

ANTIMONITE D'AMMONIAQUE

On fait digérer de l'oxychlorure d'antimoine dans une solution aqueuse d'ammoniaque. Poudre blanche, grenue, légèrement soluble dans l'eau (Berzelius).

D'après Péligot, les sels d'oxyde d'antimoine renferment un radical (l'antimonyle) dont la composition répond à la formule SbO^2. « Cette hypothèse d'un radical oxydé, qui en s'unissant avec l'oxygène donne des sels de la même forme que les sels neutres produits par les monoxydes, m'a paru fournir la manière la plus simple de représenter la composition des sels d'antimoine » (Péligot).

ANTIMONIATE D'OXYDE D'ANTIMOINE ($SbO^3,SbO^5 = 2SbO^4$)

Ce composé, appelé aussi acide antimonieux, se forme dans la calcination prolongée à l'air, de l'antimoine ou de son sulfure. D'après Berzelius, l'oxyde d'antimoine finement pulvérisé, quand on le chauffe au contact de l'air, brûle comme de l'amadou en se transformant en acide antimonieux (SbO^4).

Le meilleur mode de préparation de ce composé consiste à calciner l'acide antimonique ou de l'azotate d'oxyde d'antimoine.

Propriétés. — L'antimoniate d'oxyde d'antimoine se présente sous la forme d'une poudre blanche qui jaunit chaque fois qu'on la chauffe.

Il est absolument infusible et fixe. Sa densité est 6,695 d'après Karsten. Humide, il rougit le papier de tournesol. Sa chaleur de formation a été déterminée par Dulong en faisant brûler de l'antimoine dans l'oxygène pur :

$$Sb \text{ sol.} + O^4 \text{ gaz.} = SbO^4 \text{ sol.} + 124^{Cal},3.$$

On a considéré pendant longtemps l'antimoniate d'oxyde d'antimoine comme un acide particulier, l'acide antimonieux, parce qu'il forme des sels avec les bases alcalines, sels de formule $2MO,SbO^4$; mais, comme l'a montré Mitscherlich, ce n'est là qu'un mélange à parties équivalentes de $MO,SbO^3 + MO,SbO^5$.

Fondons en effet l'acide antimonieux avec un excès de carbonate de soude, et faisons bouillir la masse avec de l'eau; il se dissout de l'antimonite de soude, l'antimoniate restant insoluble : le composé MO,SbO^4 se comporte donc comme un mélange.

L'acide antimonieux (SbO^4) chauffé avec du charbon donne de l'antimoine métallique. Sur le charbon, dans la flamme intérieure du chalumeau, la réduction se fait difficilement, l'antimoine formé s'oxydant à son tour; il faut ajouter du carbonate de soude pour obtenir des globules du métal. Chauffé au rouge, avec du cyanure de potassium, il donne de l'antimoine et du cyanate de potasse (Liebig); avec de l'antimoine métallique, il donne de l'oxyde; avec l'iodure de potassium, il se dégage des vapeurs d'iode avec formation d'antimonite de potasse. Lorsqu'on chauffe l'antimoniate d'oxyde d'antimoine avec du soufre, les produits résultants varient suivant la proportion de ce dernier métalloïde; avec excès de soufre, il y a formation d'acide sulfureux et de sulfure d'antimoine :

$$SbO^4 + 5S = SbS^3 + 2SO^2.$$

Dans le cas contraire, il se forme de l'oxysulfure d'antimoine.

L'acide antimonieux (SbO^4) ne se dissout pas à froid dans le sulfhydrate de sulfure de potassium; la dissolution se fait à l'ébullition, avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

On connaît une combinaison de l'antimoniate d'oxyde d'antimoine avec l'eau.

Elle se prépare en traitant par un acide la dissolution dans la potasse ou la soude de l'acide antimonieux; l'hydrate se précipite alors sous forme de flocons blancs insolubles dans l'eau. Sa composition répond à la formule $SbO^3 SbO^5,2HO$.

Fondu avec les bases, l'acide antimonieux (SbO^4) donne des sels, qu'on appelait des antimonites, et qui sont en réalité un mélange d'antimoniate et d'antimonite d'antimoine.

Ces sels se comportent, en effet, sous l'action des acides, comme un mélange de chacun des sels séparés. Quelques-uns subissent, quand on les chauffe, le phénomène d'incandescence; après, ils sont devenus pour ainsi dire inattaquables par l'acide nitrique. Le même fait se présente pour les antimoniates correspondants.

ACIDE ANTIMONIQUE

ACIDE ANTIMONIQUE ANHYDRE (SbO^5)

Circonstances de production. — L'acide antimonique anhydre s'obtient en chauffant de l'antimoine métallique ou son oxyde, avec de l'acide azotique. L'antimoine finement pulvérisé, comme celui que l'on obtient en précipitant un sel d'antimoine par le zinc, est transformé totalement par l'acide azotique étendu ou concentré, froid ou bouillant, en acide antimonique, sans qu'il y ait formation d'azotate d'antimoine; car, si l'on sèche la poudre blanche obtenue, qu'on la calcine, il se dégage de l'oxygène sans trace de vapeurs nitreuses (Bourson).

D'après Rose, au contraire, l'antimoine précipité est attaqué plus vivement par l'acide nitrique que l'antimoine ordinaire; mais, même à l'ébullition, une partie seulement du métal se transforme en acide antimonique, l'azotate formé ne se laissant transformer complètement en acide antimonique que par plusieurs évaporations à sec avec de l'acide nitrique.

Préparations. — On obtient l'acide antimonique en oxydant par des évaporations répétées avec l'acide azotique, l'antimoine ou son oxyde.

On peut aussi l'obtenir en chauffant ce métal finement pulvérisé avec de l'oxyde rouge de mercure. Si l'on élève trop la température, on n'obtient que de l'acide antimonieux (SbO^4) (Bunsen).

On prépare également l'acide anhydre en chauffant modérément l'hydrate d'acide antimonique.

Propriétés physiques. — Poudre jaune-citron qui prend une couleur plus foncée chaque fois qu'on la chauffe.

Sans goût, d'après Berzelius, insoluble dans l'eau, elle rougit cependant le papier de tournesol humide. Sa densité est de 6,525 (Boullay).

Propriétés chimiques. — Chauffé au rouge, l'acide antimonique est décomposé, il perd de l'oxygène en donnant de l'antimoniate d'oxyde d'antimoine SbO^5,SbO^3.

Chauffé avec une petite quantité de soufre, il donne de l'acide sulfureux et de l'oxyde; lorsqu'il y en a un excès, l'oxyde est transformé en sulfure :

$$SbO^5 = SbO^3 + SO^2$$
$$2\,SbO^5 + 8\,S = SbS^3 + 5\,SO^2.$$

Le charbon le réduit facilement en donnant de l'acide carbonique et de l'antimoine.

ACIDE ANTIMONIQUE HYDRATÉ

Préparation. — L'acide antimonique forme plusieurs hydrates.

D'après Berzelius, lorsqu'on traite l'antimoine par une eau régale riche en acide azotique, il reste, après avoir lavé le résidu, un hydrate de formule SbO^5,HO.

On obtient également un hydrate d'acide antimonique de la façon suivante : On projette par petites portions, dans un creuset chauffé au rouge, un mélange de 1 partie d'antimoine ou de son sulfure avec 4 parties d'azotate de potasse. Après la combustion on chauffe davantage; la masse pulvérisée est bouillie avec l'eau et la solution qui contient de l'antimoniate de potasse est décomposée par un excès d'acide azotique; on filtre et on lave l'hydrate ainsi précipité.

Le résidu insoluble dans l'eau bouillante (biantimoniate de potasse) se transforme aussi en hydrate par ébullition avec l'acide azotique étendu. On reconnaît que l'hydrate est bien lavé, lorsqu'il commence à passer à travers les filtres et que la liqueur qui passe devient opalescente.

D'après Fremy, l'antimoniate de potasse traité par l'acide nitrique donne un précipité, qui, lavé à l'eau froide, puis séché à l'air, est un hydrate, dont la composition répond à la formule $SbO^5,5HO$.

Suivant Genther, au contraire, cet hydrate, après un lavage convenable et une dessiccation prolongée dans l'air sec, répond à la formule $SbO^5,3HO$. C'est l'hydrate normal correspondant à l'acide phosphorique ordinaire.

Chauffé à 175 degrés, ce composé perd 2 équivalents d'eau et se transforme en l'hydrate SbO^5,HO; à 275 degrés, il perd son troisième équivalent d'eau; à 300 degrés, il se décompose en acide antimonieux et oxygène.

La décomposition par l'eau du perchlorure d'antimoine, donne un autre hydrate, l'acide métaantimonique, dont la composition correspond à la formule $SbO^5,4HO$ lorsqu'il a été séché sur une plaque de gypse. La chaleur de formation de ce composé a été trouvée par Thomsen égale à $+ 114^{Cal},4$:

$$Sb + O^5 + 4\,HO \text{ liq.} = SbO^5,4\,HO \text{ sol.} + 114^{Cal},4.$$

Cet hydrate perd un équivalent d'eau quand on le dessèche sur l'acide sulfurique. A 100 degrés il en perd un second, il reste l'hydrate $SbO^5,2HO$ (Daubrawa).

Pour éviter toute confusion entre ces deux acides, Fremy appelle acide antimonique celui qui donne avec la potasse le sel gommeux et le sel insoluble; l'acide métaantimonique est l'autre acide.

Les propriétés de ces deux hydrates diffèrent par quelques-unes de leurs propriétés, notamment par leurs combinaisons avec les bases, l'acide métaantimonique étant un acide bibasique, tandis que l'acide antimonique est monobasique.

Propriétés communes. — L'hydrate se dissout un peu dans l'eau, qui acquiert une réaction acide au papier de tournesol.

Les acides chlorhydrique et tartrique le dissolvent à chaud.

Au rouge, il déplace l'acide carbonique des carbonates, mais ce déplacement n'a pas lieu dans la solution bouillante.

MÉTAANTIMONIATE

L'acide métaantimonique, dont la composition répond à la formule $SbO^5,2HO$, se prépare, comme nous l'avons vu, par la décomposition du perchlorure d'antimoine par l'eau et la décomposition des métaantimoniates par les acides. Il se comporte, en général, comme l'acide antimonique, mais se dissout cependant plus facilement dans les acides, l'eau et l'ammoniaque aqueuse.

Cet hydrate est peu stable ; il se transforme même sous l'eau en acide ordinaire.

L'acide métaantimonique donne deux séries de sels : les métaantimoniates neutres, dont la composition peut être représentée par la formule $2MO,SbO^5$, M étant un métal, et les métaantimoniates acides qui répondent à la formule MHO^2,SbO^5.

Les métaantimoniates se forment aussi par l'hydratation des antimoniates :

$$MO,SbO^5 + HO = MHO^2,SbO^5,$$

ou par combinaison de ces sels avec un oxyde métallique :

$$MO,SbO^5 + MO = 2MO,SbO^5.$$

Les métaantimoniates $2MO,SbO^5$ se comportent par rapport aux antimoniates neutres comme le phosphate tribasique PhO^8M^3 par rapport au métaphosphate PhO^7M^2.

Par analogie, on aurait pu appeler *antimoniates* les sels de formule $2MO,SbO^5$ et *métaantimoniates* ceux de formule MO,SbO^5. Nous conserverons cependant les noms donnés par Fremy à ces deux acides.

Propriétés. — Les métaantimoniates sont, pour la plupart, insolubles.

Les sels alcalins sont cristallisables ; ceux de potassium et d'ammonium plus solubles que celui de sodium.

Les métaantimoniates neutres ne sont stables qu'en présence d'un grand excès d'alcali, et se décomposent sous l'influence des dissolvants en sels acides. Ils sont décomposés par les acides ; l'acide chlorhydrique concentré les dissout

complètement, l'hydrogène sulfuré décompose cette solution : chauffés avec du chlorhydrate d'ammoniaque, tout l'antimoine se volatilise à l'état de perchlorure.

MÉTAANTIMONIATE DE POTASSE

Sel neutre : $2KO,SbO^5$.

Préparation. — Pour l'obtenir, on fond l'antimoniate gommeux avec trois fois son poids d'hydrate de potasse. On dissout ensuite la masse dans l'eau et on évapore jusqu'à cristallisation. Le métaantimoniate neutre donne des cristaux déliquescents, facilement solubles dans l'eau. L'eau froide décompose ce sel en alcali libre et métaantimoniate acide, dont la composition répond à la formule $KHO^2,SbO^5 + 6\,HO$. C'est l'antimoniate grenu de potasse de Fremy.

D'après Reynoso, on obtient aussi le métaantimoniate neutre de la manière suivante : on oxyde par le permanganate de potasse une solution d'oxyde d'antimoine dans la potasse, ce qui se fait en ajoutant une solution de permanganate jusqu'à coloration rose persistante. On décolore par quelques gouttes de la solution d'oxyde d'antimoine dans la potasse. Après filtration, on évapore le liquide jusqu'à cristallisation.

Sel acide : $KHO^2,SbO^5+6\,HO$.

Préparation. — On attaque au rouge, dans un creuset de terre, 1 partie d'antimoine par 4 parties de nitre; on lave le sel à l'eau froide, puis on le fait bouillir pendant deux ou trois heures en remplaçant l'eau qui s'évapore; on filtre. On évapore la solution filtrée, après y avoir ajouté quelques fragments de potasse à l'alcool, jusqu'à ce qu'elle commence à cristalliser. On cesse alors de chauffer; le métaantimoniate acide se dépose, et on le fait sécher sur des plaques de porcelaine dégourdie. Ce sel contient toujours un excès d'alcali. On doit le laver à plusieurs reprises à l'eau froide avant de s'en servir comme réactif (Fremy).

Propriétés. — Les cristaux du sel acide à 200 degrés perdent 6 équivalents d'eau; ils perdent le septième à 300 degrés; il reste l'antimoniate neutre.

Le métaantimoniate acide se dissout difficilement dans l'eau froide, plus facilement dans l'eau chaude; mais dans ses solutions, ce sel se transforme bientôt en antimoniate gommeux, dont il se distingue en ce qu'il ne précipite pas la solution de sel ammoniac, et que dans les solutions étendues des sels de soude, il donne un précipité grenu de métaantimoniate de soude.

Cette propriété le fait employer comme réactif des sels de soude.

MÉTAANTIMONIATE D'AMMONIAQUE

L'acide métaantimonique se dissout à froid dans une solution concentrée

d'ammoniaque après un contact prolongé. Cette solution renferme le métaantimoniate neutre $2\,AzH^4O,SbO^5$ qui n'a pas encore été isolé.

Si l'on ajoute de l'alcool à cette solution, il se sépare un métaantimoniate acide, dont la composition correspond à la formule $AzH^4O,SbO^5,HO + 5\,HO$.

Ce sel précipite les sels de soude comme le sel correspondant de potasse. Chauffé légèrement, il se déshydrate en devenant insoluble. A l'ébullition, le sel hydraté se transforme en une poudre blanche insoluble, sans perdre d'ammoniaque : c'est de l'antimoniate neutre d'ammoniaque, dont la composition correspond à la formule $AzH^4O,SbO^5,4\,HO$.

Ce métaantimoniate acide d'ammoniaque présente la propriété curieuse de se changer spontanément et à la température ordinaire en antimoniate insoluble.

MÉTAANTIMONIATE DE SOUDE

Le sel neutre a été peu étudié; lorsqu'on traite une solution d'un sel de soude par le métaantimoniate neutre de potasse, il se sépare au bout de quelque temps un sel acide cristallisé $NaOHO,SbO^5 + 6\,HO$. Ce sel est presque insoluble dans l'eau froide et très peu soluble dans l'eau chaude. Chauffé au-dessus de 100 degrés, il perd 6 équivalents d'eau; mais ce n'est qu'à près de 300 degrés que toute l'eau s'en va; le sel anhydre qui reste est complètement insoluble dans l'eau.

Le peu de solubilité du métaantimoniate de soude l'a fait employer comme réactif des sels de soude. Versons un excès d'une solution d'antimoniate grenu de potasse bien exempt d'alcali libre dans une solution étendue d'un sel de soude, il se forme un précipité cristallin, même lorsque la liqueur ne contient que 1/1000e de soude; seulement, dans le cas d'une solution aussi étendue, le précipité ne se forme pas tout de suite. Ce précipité se forme plus complètement et plus rapidement par l'addition d'un peu d'alcool.

Ce précipité se dissout légèrement dans les lessives de potasse ou de soude, et c'est pour cela qu'il faut laver l'antimoniate grenu de potasse jusqu'à ce que l'eau de lavage précipite immédiatement une solution étendue d'un sel de soude; quand la précipitation n'est pas instantanée, le sel est encore alcalin.

On peut faire aussi la précipitation des sels de soude par l'antimoniate gommeux de potasse, sel plus facile à préparer que l'antimoniate grenu, mais il est plus facile de se tromper dans ce cas. Le sel gommeux, en effet, en dissolution concentrée, donne dans les sels de soude un précipité blanc floconneux, qui, à la longue, se transforme en métaantimoniate cristallisé.

Mais, comme il arrive souvent que l'antimoniate gommeux tient en dissolution un peu d'antimoniate insoluble qui, avec tous les sels solubles, donne un précipité floconneux, on peut être facilement induit en erreur.

Dans les deux cas, si l'on a un sel à acide organique, il faut le transformer au préalable en un sel à acide minéral, car l'antimoniate de potasse dans les sels organiques à base de potasse, produit souvent un précipité floconneux.

Les sels de lithine et des autres métaux étant aussi précipités par l'antimoniate

grenu, il faut, dans la recherche de la soude, se débarrasser au préalable de tous ces métaux.

En opérant avec les précautions indiquées plus haut, on peut reconnaître 1/300e de soude dans du carbonate de potasse, par exemple (Fremy).

ANTIMONIATES

L'acide antimonique se combine avec les bases pour donner des sels. Les antimoniates alcalins et alcalino-terreux sont incolores; seules les combinaisons avec la potasse et l'ammoniaque sont solubles. Les antimoniates sont décomposés par les acides. Les acides forts, comme l'acide sulfurique, l'acide azotique, en séparent l'hydrate; les acides faibles précipitent un biantimoniate.

Mis en digestion avec de l'acide chlorhydrique et du fer, ces sels sont réduits et donnent de l'antimoine métallique; l'hydrogène sulfuré les colore en jaune orangé.

L'acide chlorhydrique concentré dissout complètement la plupart des antimoniates. L'hydrogène sulfuré agissant sur cette solution donne, lorsqu'il n'a pas d'action sur la base du sel, un précipité jaune orangé, facilement soluble dans le sulfure d'ammonium.

Certains antimoniates, en particulier ceux de zinc, de cobalt et de cuivre, présentent, lorsqu'on les chauffe au rouge, le phénomène d'incandescence; ils sont devenus alors moins colorés et très peu attaquables par les acides.

Les antimoniates ont été étudiés principalement par Berzelius, Fremy et Heffter.

ANTIMONIATES DE POTASSE

Berzelius admettait l'existence de deux antimoniates de potasse : l'un insoluble dans l'eau, qu'il nomme biantimoniate, l'autre très soluble, ne cristallisant pas, se présentant toujours à l'état gommeux, qu'il considérait comme l'antimoniate neutre.

ANTIMONIATE INSOLUBLE OU BIANTIMONIATE ($KO,2\,SbO^5,6\,HO$)

Préparation. — Pour préparer ce sel, on projette, par petites portions, dans un creuset chauffé au rouge, un mélange d'antimoine ou de sulfure d'antimoine avec un excès de nitre.

On fait bouillir le contenu du creuset avec de l'eau; on enlève ainsi l'azotate et l'antimoniate de potasse, ainsi que l'arséniate, si l'antimoine contenait de l'arsenic. L'antimoniate insoluble, souillé par les oxydes de métaux que peut contenir l'antimoine, reste comme résidu.

Pour préparer cet antimoniate pur, on chauffe un mélange de 1 partie d'antimoine pur avec 3 parties de nitre; le creuset est maintenu au bon rouge pen-

dant une heure et demie; on pulvérise ensuite la masse refroidie, on la lave d'abord quatre fois avec 4 parties d'eau froide, puis à l'eau bouillante. L'eau de lavage contient l'antimoniate soluble; on y fait passer un courant d'acide carbonique qui précipite l'antimoniate insoluble à l'état de pureté (Figuier).

Propriétés. — Cet antimoniate servait beaucoup autrefois en pharmacie sous le nom de *antimonium diaphoreticum ablutum*. Il doit ses propriétés, qui sont analogues à celle de l'émétique, à l'antimonite de potasse qu'il contient presque toujours. Cet antimoniate de potasse, qui semble insoluble dans l'eau, s'y dissout cependant presque complètement, à l'aide d'une longue ébullition. Lorsque l'on évapore cette solution, on obtient une masse gommeuse, qui est l'antimoniate gommeux de Fremy.

Le biantimoniate paraît avoir une assez grande stabilité. Bouilli avec une dissolution concentrée de potasse, il se dissout entièrement; mais par refroidissement, la liqueur le laisse déposer presque en totalité. Il en reste toujours en dissolution, et cette dissolution donne avec tous les sels solubles, un précipité blanc floconneux. Cette propriété, qu'on ne retrouve pas dans l'antimoniate gommeux ne tenant pas de l'antimoniate insoluble en dissolution, montre que le sel insoluble ne se transforme pas immédiatement en antimoniate gommeux, par ébullition avec les alcalis.

ANTIMONIATE GOMMEUX ($KO,SbO^5,5HO$)

Préparation. — Pour obtenir commodément ce sel, on calcine le biantimoniate de potasse avec un excès de potasse caustique; on reprend par l'eau, et l'on évapore la solution à consistance sirupeuse.

Quand on attaque l'antimoine par le nitre, et que l'on chauffe fortement et longtemps le mélange, il ne se forme pour ainsi dire que de l'antimoniate gommeux.

Propriétés. — Ce produit, d'après Fremy, lorsqu'il a été desséché dans le vide, a pour formule $KO,SbO,5HO$. Chauffé pendant quelque temps à 160 degrés, il perd 2 équivalents d'eau, et il reste le sel $KO,SbO^5,3HO$. Ce sel est insoluble dans l'eau froide; il reprend son eau en se transformant en antimoniate gommeux lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau. Il se dissout facilement dans l'eau chaude. Cette solution dissout le biantimoniate. Le mélange précipite tous les sels solubles; c'est le caractère de la solution obtenue en traitant par l'eau le produit de l'action du nitre sur l'antimoine.

L'antimoniate gommeux précipite en blanc la solution de chlorhydrate d'ammoniaque.

ANTIMONIATE DE SOUDE ($NaO,SbO^5,7HO$)

Il se forme dans la combustion de l'antimoine, ou de son sulfure par l'azotate de soude, et reste comme résidu, quand on lave la matière à l'eau chaude.

D'après Fremy, sa composition répond à la formule $NaO,SbO^5,7HO$. Sel presque insoluble dans l'eau froide, il est très peu soluble à l'ébullition; chauffé à 200 degrés, il perd seulement 2 équivalents d'eau; au rouge il devient anhydre.

ANTIMONIATE D'AMMONIAQUE ($AzH^4O,SbO^5,4HO$)

On dissout l'acide antimonique (SbO^5,HO) dans une solution chaude et concentrée d'ammoniaque; par refroidissement, il se sépare une poudre cristalline, dont la composition répond à la formule $SbO^5,AzH^4O,+4HO$.

Ce sel est insoluble dans l'eau et perd facilement son ammoniaque.

Lorsqu'on ajoute une solution de chlorhydrate d'ammoniaque à une solution d'antimoniate gommeux, il se précipite, en flocons blancs, un sel acide insoluble dans l'eau.

ANTIMONIATE DE LITHINE

En précipitant le sel de potasse par le chlorure de lithium, on obtient des flocons blancs d'antimoniate de lithine qui deviennent bientôt cristallins. Ce sel se dissout dans l'eau chaude et cristallise par refroidissement.

ANTIMONIATE DE BARYTE ($BaO,SbO^5,6HO$)

Lorsqu'on précipite une solution froide d'antimoniate de potasse par le chlorure de baryum, on obtient un précipité floconneux, qui, par le repos au milieu de l'eau mère, devient cristallin; il est légèrement soluble dans le chlorure de baryum.

Sa composition répond à la formule BaO,SbO^5.

Lorsqu'on emploie une solution bouillante d'antimoniate de soude, on obtient un antimoniate hydraté, contenant 6 équivalents d'eau, dont la formule est $BaO,SbO^5,6HO$.

ANTIMONIATE DE CHAUX

Se prépare comme le sel de baryte. Le sel anhydre répond à la formule CaO,SbO^5; le sel hydraté à la formule $CaO,SbO^5,5HO$.

ANTIMONIATE DE STRONTIANE

Se prépare comme le sel de baryte. Le sel anhydre répond à la formule StO,SbO^5; le sel hydraté à la formule $StO,SbO^5,6HO$.

ANTIMONIATE DE MAGNÉSIE ($MgO,SbO^5,12HO$)

On fait bouillir de l'antimoniate de soude avec une solution de sulfate de magnésie. Par refroidissement, il se sépare de l'antimoniate de magnésie en cristaux durs et brillants. Sa composition répond à la formule $MgO,SbO^5,12HO$. Chauffé à 100 degrés, ce sel perd 8 équivalents d'eau ; à 200 degrés il en perd 10 ; à 300 il en perd 11 seulement.

ANTIMONIATE DE MANGANÈSE

Obtenu par double décomposition. C'est un précipité blanc, difficilement soluble dans l'eau, devenant gris à une chaleur modérée ; puis blanc quand on le porte à une température élevée. L'antimoniate calciné est insoluble même dans les acides énergiques.

ANTIMONIATE DE ZINC

Il a été obtenu par double décomposition sous forme d'une poudre blanche cristalline ; chauffé, il perd son eau de cristallisation et devient jaune.

ANTIMONIATE DE COBALT

On obtient en précipitant une solution bouillante d'un sel de cobalt par l'antimoniate de potasse, une poudre cristalline de couleur rouge ; chauffée, cette poudre devient violette et perd son eau ; elle devient incandescente au rouge et par refroidissement devient presque blanche.

Heffter, dans la précipitation d'un sel de cobalt par l'antimoniate de soude, a obtenu un précipité rose, dont la composition répondait à la formule $CoO,SbO^5,7HO$.

L'eau mère, après un long repos, laisse déposer des cristaux contenant 12 équivalents d'eau : $CoO,SbO^5,12HO$.

ANTIMONIATE DE NICKEL

On l'obtient par précipitation de l'antimoniate de potasse par le chlorure de nickel en flocons verdâtres de formule $NiO,SbO^5,12HO$.

Par le repos, la solution laisse déposer des cristaux vert foncé contenant 12 équivalents d'eau : $NiO,SbO^5,12HO$, et qui sont isomorphes du sel correspondant de magnésie.

ANTIMONIATES DE FER

S'obtiennent par double décomposition.

L'antimoniate de protoxyde de fer est un précipité blanc devenant d'un jaune grisâtre par dessiccation ; le sel de sesquioxyde est jaune clair.

ANTIMONIATE D'ALUMINE

Il a été obtenu par double décomposition sous forme d'un sel blanc volumineux amorphe.

ANTIMONIATES DE PLOMB

Le sel neutre peut s'obtenir en précipitant par l'azotate de plomb l'antimoniate de potasse ; c'est un précipité blanc caséeux insoluble. Ce sel se produit aussi par l'oxydation au rouge de l'alliage de plomb et d'antimoine à équivalents égaux.

On prépare dans l'industrie un antimoniate basique (jaune de Naples), en fondant ensemble 1 partie d'antimoine, 1 partie de plomb, 3 parties de salpêtre, 6 parties de sel marin; la matière fondue est pulvérisée, puis lavée à l'eau chaude.

On obtient un produit particulièrement beau, en fondant ensemble 2 parties d'azotate de plomb parfaitement pur, 1 partie d'émétique et 4 parties de sel marin pur et sec, et maintenant la masse fondue à la température de fusion du sel marin pendant deux heures. Après lavage, le jaune de Naples reste comme poudre fine.

ANTIMONIATE DE CUIVRE

On le prépare par double décomposition; c'est une poudre cristalline verdâtre dont la composition répond à la formule $CuO,SbO^5,5HO$. Elle se déshydrate quand on la chauffe et devient noire. Chauffée au rouge, elle devient incandescente, et, par refroidissement, devient blanche.

ANTIMONIATE DE MERCURE

Par double décomposition, on obtient un précipité orangé.

Si l'on chauffe de l'antimoine pulvérisé, avec 6 à 8 fois son poids d'oxyde de mercure, il reste, après avoir chassé l'excès d'oxyde, un antimoniate de mercure vert-olive, dont la composition répond à la formule HgO,SbO^5. Ce composé ne se détruit pas au rouge faible.

ANTIMONIATE D'ÉTAIN

D'après Schiff, l'acide métaantimonique, c'est-à-dire l'acide obtenu dans la décomposition du perchlorure d'antimoine par l'eau, se colore en jaune au contact du protochlorure d'étain. Lorsqu'on élève la température à 80 degrés, la couleur se fonce et passe au rouge-brique. La réaction n'est complète qu'au bout d'un jour. Le produit obtenu renferme l'antimoniate d'étain; on le chauffe pour le purifier dans un courant d'acide carbonique, car au contact de l'air le protoxyde d'étain s'oxyde très facilement; on obtient ainsi un sel dont la composition correspond à la formule $SnO,SbO^5,2HO$.

Pour faire l'analyse de ces sels, à cause de la difficulté qu'on éprouve à séparer l'antimoine de l'étain, Schiff déterminait le poids de sel hydraté et anhydre que peut fournir un poids connu d'acide métaantimonique.

L'acide antimonique anhydre donne naissance dans les mêmes conditions à une poudre jaune, à laquelle l'analyse assigne la formule $2SnO,3SbO^5,4HO$.

D'après Lenfsen, lorsqu'on précipite l'antimoniate de potasse par une solution de protochlorure d'étain acidulée par l'acide acétique, et qu'on lave à l'eau froide le précipité floconneux obtenu, on obtient un sel basique, dont la composition correspond à la formule $2SnO,SbO^5$. Ce sel est très facilement décomposable.

Une solution chaude de ce sel dans l'acide chlorhydrique est précipitée en jaune par l'hydrogène sulfuré, ce qui montre la formation du stannate d'oxyde d'antimoine SnO^2,SbO^3. Le sel sec est coloré en brun noir par l'hydrogène sulfuré.

ANTIMONIATE D'URANE ($5UO,3SbO^5+15HO$)

Lorsqu'on ajoute à une solution d'antimoniate de potasse du chlorure d'uranium, on obtient un précipité gélatineux soluble dans un excès de ce dernier réactif ainsi que dans une solution concentré d'acide chlorhydrique. L'acide nitrique décompose l'antimoniate d'urane ainsi obtenu en mettant l'acide antimonique en liberté.

ANTIMONIATE DE QUININE

A été proposé comme fébrifuge par La Camera.

FLUORURES D'ANTIMOINE

TRIFLUORURE D'ANTIMOINE

On l'obtient facilement en dissolvant l'oxyde d'antimoine dans l'acide fluorhydrique. En évaporant lentement cette solution entre 70 et 90 degrés, il se

dépose en tables ou octaèdres orthorhombiques ; si l'évaporation est plus rapide, il se forme des prismes ; si elle a lieu en présence d'un excès d'acide, il se forme de petites paillettes (Flückiger).

Les octaèdres obtenus par voie humide semblent appartenir au système rhombique.

On peut obtenir aussi le fluorure d'antimoine (?) sous forme d'une masse épaisse très blanche, en distillant dans une cornue de platine un mélange d'oxyde d'antimoine et de fluorure de mercure (Dumas).

Le fluorure d'antimoine est déliquescent et assez volatil, il ne fume pas à l'air, mais il perd de l'acide fluorhydrique en se transformant en oxyfluorure. Il possède une odeur différente de celle de l'acide fluorhydrique qui ressemble un peu à celle du chlorure d'antimoine. Il est soluble sans décomposition dans l'eau.

La chaleur de formation du fluorure d'antimoine a été trouvée vers 13 degrés :

$$SbO^3 \text{ crist. prism.} + 3HFl \text{ gaz.} = SbFl^3 \text{ sol.} + 3HO \text{ sol.} + 47^{Cal},4.$$

D'après Guntz, la chaleur de dissolution du fluorure d'antimoine dans une grande quantité d'eau est égale à $-2^{Cal},0$, la dilution des solutions concentrées de ce sel absorbant de la chaleur comme le font les sels stables dans leur dissolution. De la mesure de la chaleur dégagée par l'action d'équivalents successifs d'acide fluorhydrique ajoutés aux solutions de fluorure d'antimoine, on peut conclure l'existence d'un fluorhydrate de fluorure de formule $SbFl^3,3HFl$ qui n'a pas été isolé à l'état de pureté.

La chaleur de formation du fluorure d'antimoine explique pourquoi ce composé n'est pas décomposé par l'eau. En effet, d'après Berthelot, pour que la décomposition n'ait pas lieu, il faut que l'on ait, entre la chaleur de formation du fluorure d'antimoine et de l'acide fluorhydrique en solution étendue, l'inégalité suivante :

Désignons par la notation $(Sb+Fl^3)$ la chaleur de formation du fluorure d'antimoine à partir de l'antimoine métallique et du fluor gazeux par $(H+Fl)$, celle de l'acide fluorhydrique $(Sb+O^3)$, celle de l'oxyde

$$(Sb + Fl^3) > (Sb + O^3) + 3[(H + Fl) + 11,8 - 34,5],$$

ou bien

$$(Sb + Fl^3) - 3(H + F) > SbO^3 + 3[11,8 - 34,5].$$

En prenant pour chaleur de formation de l'oxyde le nombre $+83^{Cal},7$, on trouve que

$$(Sb + Fl^3) - 3(H + Fl) = 25^{Cal},9,$$
$$(Sb + O^3) + 3(11,8 - 34,5) = + 15^{Cal},6.$$

Par conséquent, le fluorure d'antimoine ne doit pas être décomposé par l'eau : c'est ce que l'expérience confirme.

Le fluorure d'antimoine est acide aux réactifs colorés. En se servant de la phtaléine du phénol comme indicateur, on peut titrer alcalimétriquement tout le fluor qu'il contient.

Le fluorure d'antimoine se combine avec les fluorures des métaux alcalins pour donner des fluorures doubles.

Ces sels doubles au contact du sodium se décomposent avec détonation. On les obtient en traitant par l'acide fluorhydrique en excès, un mélange en proportions convenables d'oxyde d'antimoine et de carbonate alcalin, puis en évaporant le tout.

OXYFLUORURE D'ANTIMOINE

En desséchant dans du papier buvard du fluorure d'antimoine humide, il reste une poudre blanche non déliquescente, qui est un oxyfluorure SbO^2Fl (Flückiger).

FLUORURE DOUBLE DE POTASSIUM ET D'ANTIMOINE

Une solution chaude et concentrée de ce sel, refroidie brusquement, donne une masse de paillettes, soumise au contraire à une évaporation lente ; la température restant comprise entre 60 et 70 degrés, elle donnera de grandes lames transparentes, qui, après quelques jours de séjour dans la solution, deviennent opaques. La composition de ces cristaux répond à la formule $SbFl^3,2KFl$.

Ce sel double a une réaction fortement acide ; il se dissout dans 9 parties d'eau à 13 degrés et dans 2 parties d'eau bouillante.

Il est insoluble dans l'alcool et l'éther.

Le sel sec fond à 120 degrés sans se décomposer ; par refroidissement il donne une masse cristalline d'aspect rayonné.

Sec, le sel n'agit pas sur le verre ; humide, il l'attaque fortement.

En saturant à chaud une solution d'acide fluorhydrique, par un mélange fait à équivalents égaux de carbonate de potasse et d'oxyde d'antimoine, on obtient par refroidissement un autre sel double, cristallisant, soit sous forme d'octaèdres transparents très durs appartenant au système rhombique qui deviennent troubles à l'air, soit sous formes d'aiguilles prismatiques brillantes. Ce composé, dont la composition répond à la formule $SbFl^3,KFl$, se dissout dans 2,8 parties d'eau.

FLUORURE DOUBLE DE SODIUM ET D'ANTIMOINE ($SbFl^3,3NaFl$)

On le prépare comme le sel précédent ; il cristallise de la solution saturée à chaud en petits prismes brillants et transparents qui se dissolvent à la température ordinaire dans 14 parties d'eau, à l'ébullition dans 4 parties d'eau. Le sel sec est fusible sans décomposition.

La composition répond à la formule $SbFl^3,3NaFl$.

FLUORURE DOUBLE D'AMMONIUM ET D'ANTIMOINE ($SbFl^3,2AzH^4Fl$)

Même méthode de préparation que pour le sel de potasse.

Il cristallise en tables rhomboïdales ou en prismes.

Il est déliquescent et se dissout dans les 9/10 de son poids d'eau froide. La solution est acide et attaque fortement le verre; elle est précipitée par l'alcool et l'éther.

Le sel sec à 140 degrés ne perd pas d'ammoniaque; chauffé rapidement dans un creuset de platine, il s'évapore sans résidu; chauffé lentement, il laisse un résidu, qui tient à la décomposition du sel causée par l'eau absorbée par déliquescence.

FLUORURE DOUBLE DE LITHIUM ET D'ANTIMOINE ($SbFl^3,2LiFl$)

Il cristallise difficilement. Il se dissout à froid dans 20 parties d'eau. Sa composition répond à la formule $SbFl^3,2LiFl$.

FLUORURE DOUBLE DE SILICIUM ET D'ANTIMOINE

L'oxyde d'antimoine est facilement soluble à chaud dans l'acide hydrofluosilicique. Il cristallise, d'après Berzelius, en prismes qui, retirés de la solution et séchés rapidement, tombent en poussière.

PENTAFLUORURE D'ANTIMOINE

Ce composé a été obtenu par Berzelius. Son existence a été niée par Flückiger, mais nettement démontrée depuis par Marignac.

On l'obtient en dissolvant dans l'acide fluorhydrique concentré, l'acide antimonique hydraté provenant de la décomposition du pentachlorure par l'eau. En concentrant la solution dans le vide, on obtient une solution d'abord sirupeuse, puis gommeuse. Si on essaye de la concentrer par la chaleur, il se produit un dépôt blanc insoluble qui est probablement un oxyfluorure. Cette solution jouit d'une propriété curieuse; elle n'est pas précipitée par l'hydrogène sulfuré ou du moins elle l'est si lentement, que, seulement au bout du deuxième jour, il se forme un précipité qui augmente dans la suite. C'est ce qui produisit l'erreur de Flückiger, d'après Marignac; car, quand l'on traite l'acide antimonique par l'acide fluorhydrique et que l'on ajoute à la solution filtrée de l'hydrogène sulfuré, de ce qu'il ne se forme pas de précipité, on ne peut pas en conclure la non-existence du fluorure d'antimoine dans la solution, comme le fit Flückiger.

L'existence du fluorure d'antimoine a été principalement établie par l'analyse des sels doubles qu'il forme avec les fluorures alcalins. Ces sels, qui sont très solubles et difficilement cristallisables, se décomposent facilement par évaporation de leurs solutions avec séparation d'oxyfluorures. Secs, ces sels sont beaucoup plus stables. L'hydrogène sulfuré, les acides, les alcalis et les carbonates ne décomposent que lentement la solution à froid. La précipitation se fait plus rapidement cependant à l'ébullition.

FLUORURE DOUBLE DE POTASSIUM ET D'ANTIMOINE

On obtient un sel dont la composition répond à la formule $SbFl^5,KFl$, en dissolvant l'antimoniate de potasse dans l'acide fluorhydrique, puis évaporant doucement. Ce sont des tables rhomboïdales très solubles.

On prépare un autre sel de formule $SbFl^5,2KFl + 2H^2O^2$ en beaux cristaux monocliniques, en ajoutant à la solution du sel précédent un excès de fluorure de potassium, puis évaporant. Ces cristaux sont inaltérables dans l'air sec, et se conservent même dans l'air qui n'est pas très humide. Chauffés, ils fondent à 90 degrés, en perdant de l'eau et de l'acide fluorhydrique.

FLUORURE DOUBLE DE SODIUM ET D'ANTIMOINE ($SbFl^5,NaF$)

On obtient des cristaux qui paraissent cubiques et biréfringents (?).

Secs, ces cristaux sont stables; chauffés dans l'air humide ils se décomposent en donnant un oxyfluorure, qui cristallise en petits prismes hexagonaux, déliquescents et facilement solubles dans l'eau.

FLUORURE DOUBLE D'AMMONIUM ET D'ANTIMOINE

Le composé, de formule $SbFl^5,AzH^4Fl$, cristallise en petites aiguilles légèrement déliquescentes.

FLUORURES DOUBLES DE ZINC ET D'ANTIMOINE ET FLUORURE DOUBLE DE CUIVRE ET D'ANTIMOINE

Marignac en concentrant des solutions de ces sels n'a pu obtenir qu'un sirop épais qui se prend en une masse cristalline visqueuse.

CHLORURES D'ANTIMOINE

TRICHLORURE D'ANTIMOINE

Ce composé était déjà connu du temps des alchimistes.

Préparation. — Basile Valentin le préparait en distillant 3 parties d'antimoine avec 8 parties de sublimé corrosif :

$$Sb + 3HgCl = SbCl^3 + Hg.$$

Lorsqu'on utilise ce mode de préparation, il ne faut pas chauffer trop fortement, car, dans ce cas, le mercure distille aussi et passe dans l'allonge.

On peut également chauffer 2 parties de sulfure d'antimoine avec 3 parties de sublimé corrosif. Ces deux modes de préparation sont employés dans l'analyse.

D'après Rose, lorsqu'on fait passer un courant de chlore sur du sulfure d'antimoine chauffé, il se forme du trichlorure d'antimoine et du chlorure de soufre. Ces deux composés distillent simultanément. On se débarrasse du chlorure de soufre, en chauffant légèrement le trichlorure d'antimoine. Suivant Mitscherlich, même en employant un excès de chlore, on n'obtient pas de pentachlorure, car il se forme une combinaison peu stable, il est vrai, entre les deux chlorures, mais cette combinaison n'est pas attaquée par le chlore en excès.

On prépare habituellement le chlorure d'antimoine en chauffant doucement dans une cornue une solution d'oxyde d'antimoine dans l'acide chlorhydrique. L'eau et l'acide en excès passent d'abord à la distillation ; on change de récipient et l'on recueille le chlorure, lorsqu'une goutte du liquide qui distille, mise sur un corps froid, se fige par refroidissement.

Pour préparer cette solution chlorhydrique d'oxyde d'antimoine, on peut dissoudre à une douce chaleur 1 partie de sulfure d'antimoine dans 4 parties d'acide chlorhydrique, auquel on ajoute par petites portions une partie d'acide azotique. La concentration de cette liqueur est très pénible, à cause des violents soubresauts provoqués par les dépôts provenant des impuretés du sulfure. Il convient de concentrer cette solution dans une capsule de porcelaine, en séparant de temps en temps le dépôt par décantation. Lorsqu'on voit apparaître des fumées blanches, on achève la distillation dans une cornue chauffée latéralement, comme pour la distillation de l'acide sulfurique.

D'après Robiquet, les soubresauts sont causés par l'excès d'acide azotique dans la liqueur, et, pour les empêcher, on doit ajouter de l'acide chlorhydrique étendu et de l'antimoine très divisé.

Les proportions à employer varient suivant les auteurs.

Quand on emploie l'acide chlorhydrique étendu, il faut y ajouter de l'acide nitrique ; ainsi, Gobel traite 1 partie de sulfure d'antimoine par 3 parties d'acide chlorhydrique, de densité 1,20, et 1/2 partie d'acide azotique de densité 1,55 ; puis distille la solution séparée du soufre précipité.

Liebig dissout le sulfure d'antimoine finement pulvérisé, dans l'acide chlorhydrique fumant et chaud, puis distille la solution décantée.

On peut également préparer le chlorure d'antimoine en chauffant l'oxyde avec une matière pouvant fournir de l'acide chlorhydrique, par exemple, le mélange d'acide sulfurique et de chlorure de sodium :

$$SbO^3 + 3SO^3 + 3NaCl = SbCl^3 + 3NaSO^4.$$

D'après Riecker, on peut préparer le chlorure d'antimoine en chauffant dans une cornue de l'antimoine avec son poids d'oxyde de fer et 10 fois son poids d'acide chlorhydrique concentré.

Berzelius avait proposé pour fabriquer le chlorure d'antimoine de chauffer de l'acide sulfurique avec de l'antimoine finement pulvérisé, d'évaporer à sec, puis de distiller le résidu avec le double de son poids de chlorure de sodium.

Pour purifier le chlorure d'antimoine, on le distille plusieurs fois, en ne recueillant que la portion qui passe vers 214°,5.

Propriétés physiques. — On obtient ainsi une masse cristalline butyreuse, incolore; elle est jaunâtre quand elle contient des traces de fer, ou plutôt, quand le récipient contenait des traces de matières organiques.

Le chlorure d'antimoine fond à 73°,2 et bout à 230 degrés d'après Capitaine, à 214°,5 thermomètre à mercure (218°,7 température rapportée au thermomètre à air), d'après des déterminations plus récentes. Il répand à l'air de faibles fumées blanches excitant l'éternuement.

A 26 degrés, la densité du chlorure solide prise dans le pétrole est de 3,064 (Cooke). La densité du chlorure fondu est 2,675 à 73°,2, le volume à 73°,2 étant pris pour unité. D'après Kopp, on peut exprimer le volume du liquide fondu en fonction de la température par la formule suivante :

$$V = 1 + 0{,}0008054\,(t - 73{,}2) + 0{,}000001033\,(t - 73{,}2)^2.$$

La densité de vapeur du chlorure d'antimoine est de 7,96 (Worcester).

La chaleur de formation du chlorure d'antimoine est de $91^{Cal},4$ (Thomsen).

$$\text{Sb sol.} + 3\,\text{Cl gaz.} = \text{SbCl}^3\ \text{sol.} + 91^{Cal},4.$$

Propriétés chimiques. — Le chlorure d'antimoine est un corps très déliquescent, attirant très rapidement l'humidité atmosphérique en donnant une liqueur, limpide d'abord, se troublant ensuite en déposant de l'oxychlorure.

100 parties de beurre d'antimoine peuvent absorber jusqu'à 110 parties d'eau. La solution, passé cette limite, n'est plus déliquescente.

D'après Ditte, à la température de 15 degrés, l'eau et les dissolutions étendues d'acide chlorhydrique décomposent le chlorure d'antimoine, de l'acide chlorhydrique devient libre et il se produit de l'oxychlorure SbO^2Cl jusqu'à ce que la liqueur en soit saturée; mais, dès que la proportion d'acide libre atteint 159 grammes par litre environ, la décomposition cesse et le chlorure se dissout simplement. Si à une liqueur contenant plus de 159 grammes d'acide on ajoute de l'eau ou de l'oxychlorure : dans le premier cas il se fait une décomposition nouvelle; dans le second, une certaine quantité de chlorure se reproduit à l'aide de ses éléments (acide libre et oxychlorure) jusqu'à ce que la liqueur arrive à ne contenir que la proportion limite d'acide libre. L'équilibre existe alors de nouveau entre les divers éléments qui se trouvent en présence, et il persistera tant que, la température demeurant constante, la quantité d'acide libre restera invariable. C'est donc ici encore, suivant la proportion

d'acide libre, que l'on aura formation ou destruction du chlorure, et c'est par conséquent cet acide qui réglera la marche de la réaction.

Ce qui se passe à 15 degrés a lieu dans tous les cas, mais la concentration de la dissolution d'acide chlorhydrique qui n'a plus d'action décomposante sur le sel varie avec la température, tout en restant constante pour chaque degré du thermomètre.

Le chlorure d'antimoine en solution chlorhydrique concentrée donne un précipité blanc avec les sels de cæsium dont la composition répond à la formule $SbCl^3,6CaCl$ (Godefroy).

Chauffé avec l'acide azotique, le chlorure d'antimoine est décomposé, il se dégage du chlore pendant qu'il se précipite de l'acide antimonique.

Lorsqu'on place un morceau de chlorure d'antimoine sur le mercure, il tournoie jusqu'à ce qu'il ait recouvert tout le mercure d'une pellicule de chlorure (Jacquelain).

Combinaisons du trichlorure d'antimoine. — Il se combine au chlorure de soufre et aux autres chlorures, notamment aux chlorures alcalins et alcalino-terreux, pour donner des chlorures doubles de la forme $3MCl,SbCl^3$. Ainsi l'on connaît le composé $3KCl,SbCl^3$ et un autre composé de formule $2KCl,SbCl^3$ qui est cristallisé en prismes rhomboïdaux.

Le chlorure double d'antimoine et d'ammoniaque cristallise en dodécaèdres dérivés du prisme hexagonal. La composition de ce sel répond à la formule $SbCl^3,2AzH^4Cl$.

Ces composés, d'après Jacquelain, s'obtiennent en évaporant des solutions concentrées des deux sels mélangés en proportions convenables.

D'après Poggiale, on peut obtenir de la même manière les combinaisons suivantes :

$SbCl^3,3NaCl$,
$3AzH^4Cl,SbCl^3,3HO$ cristaux prismatiques,
$2AzH^4Cl,SbCl^3,2HO$ cristaux héxaédriques,
$2BaCl,SbCl^3, 5HO$ cristaux groupés en étoiles.

On connaît aussi le composé $SbCl^3,3HCl$ (?).

L'ammoniaque donne deux combinaisons avec le chlorure d'antimoine. La première, dont la composition répond à la formule $SbCl^3,AzH^3$, est, d'après Déhérain, une masse noire très dure, non déliquescente, résistant à une température élevée sans perdre d'ammoniaque; l'eau la décompose en donnant un précipité blanc et en dissolvant un chlorure double. L'autre est une masse blanche cristalline de formule $SbCl^3,2AzH^3$.

On produit ces composés en faisant absorber de l'ammoniaque gazeuse par le chlorure d'antimoine solide.

Ces deux combinaisons s'unissent à l'acide chlorhydrique pour donner des chlorures doubles. Le premier, de formule $SbCl^3,AzH^4Cl$, se présente sous forme d'aiguilles jaunes déliquescentes; le deuxième, $SbCl^3,2AzH^4Cl$, sous forme de lamelles jaunes (dodécaèdres dérivés du prisme hexagonal).

OXYCHLORURES D'ANTIMOINE

Lorsqu'on ajoute de l'eau à du chlorure d'antimoine ou à sa solution dans l'acide chlorhydrique, il se produit un abondant précipité blanc que les anciens chimistes appelaient *poudre d'Algaroth*.

Ils l'obtenaient en ajoutant de l'eau à la solution du chlorure dans l'acide chlorhydrique (obtenue comme nous l'avons indiqué dans la préparation du chlorure), jusqu'à ce qu'il se forme un léger trouble, filtrant la solution, puis ajoutant un grand excès d'eau.

On a discuté longtemps sur la nature et sur la composition de la poudre d'Algaroth. Des expériences assez récentes ont déterminé les conditions dans lesquelles il fallait se placer pour obtenir un composé bien défini et toujours identique.

Lorsqu'on précipite par l'eau le chlorure d'antimoine, on obtient d'abord une poudre amorphe très volumineuse. L'analyse a montré qu'elle renfermait du chlore d'une façon constante, mais la teneur en était variable.

Si on laisse cette poudre blanche amorphe au contact de l'eau mère un temps variable (de douze heures à quatre ou cinq jours) suivant les proportions d'eau, d'acide chlorhydrique et de chlorure d'antimoine, le précipité diminue considérablement de volume, et, lorsque les proportions des composants restent entre certaines limites, le précipité prend l'état cristallin et se transforme en longues aiguilles soyeuses, lesquelles à la longue se transforment en une poudre cristalline. Ces aiguilles sont, d'après Johnston et Miller, des prismes obliques à base rectangulaire, tronqués sur leurs angles obtus. Lorsqu'on lave ce composé à l'eau froide, il perd lentement son chlore, beaucoup plus rapidement si l'eau est bouillante. Cette perte de chlore par lavage montre pourquoi pour ce composé on a trouvé des proportions variables de chlore.

Voici quelques résultats :

	Johnston.	Duflos.	Bucholz.	Phillips.
	—	—	—	—
Cl.......	11,25	10,37	10,05	7,80

Johnston trouvait un peu plus de chlore qu'il n'en faut (11,12 d'après la formule $SbCl^3,5SbO^3$); cela tient à ce qu'il ne lavait pas du tout ses cristaux ; les autres les lavaient trop. Johnston attribuait à ce composé la formule $2SbCl^3,9SbO^3$, car de son temps, avec l'équivalent 129 admis pour l'antimoine, cette formule cadrait mieux avec le résultat de ses analyses que la formule $SbCl^3,5SbO^3$. Les autres auteurs donnent la formule $SbCl^3,7SbO^3$.

Lorsqu'on traite 1 équivalent de chlorure d'antimoine par un poids d'eau compris entre 1 et 4 équivalents, le chlorure se dissout sans altération ; si l'on augmente la quantité d'eau jusqu'à 20 équivalents, le précipité qui se forme, laissé au contact de son eau mère, devient cristallin ; si l'on augmente davantage la proportion d'eau, ce précipité devient amorphe. Jusqu'à 90 équivalents

d'eau, ce précipité, soit amorphe, soit cristallisé, a toujours une composition répondant à la formule SbO^2Cl. Si l'on prend plus de 4 parties d'eau pour 1 de chlorure, le précipité redevient cristallin, mais il a changé de composition. On a alors un oxychlorure dont la composition répond à la formule $SbCl^3,5SbO^3$, tant que l'on prend moins de 75 parties d'eau. Au delà, le précipité au contact de son eau mère reste amorphe et n'est plus qu'un mélange à proportions variables d'oxyde d'antimoine et d'oxychlorure (Sabanejeff).

Lorsqu'on décompose par l'eau, une solution de chlorure d'antimoine dans l'acide chlorhydrique, les résultats sont semblables, c'est-à-dire que, suivant la proportion d'eau employée, on obtient l'un ou l'autre de ces deux oxychlorures ; mais la quantité d'eau qu'il faut ajouter à un même poids de chlorure d'antimoine dissous pour obtenir l'un de ces composés, dépend également de la teneur en acide chlorhydrique libre de la solution primitive.

Préparation. — On obtient l'oxychlorure Sb^2O^2Cl en traitant 1 partie de chlorure d'antimoine par 3 parties d'eau bouillante (Peligot) ; il se dépose par refroidissement des cristaux denses et brillants ; suivant Sabanejeff, ce sont des prismes obliques, tronqués sur les arêtes aiguës, différents de ceux qui se forment à froid, par l'action de 10 parties d'eau sur 1 de chlorure. Cet oxychlorure est donc dimorphe. On peut encore obtenir cet oxychlorure de la manière suivante : On chauffe à 160 degrés, en tubes scellés, pendant quatre à cinq heures un mélange, renfermant pour 1 équivalent de chlorure, 3 équivalents d'alcool absolu. Quand on brise la pointe du tube, il se dégage du chlorure d'éthyle, et il reste le composé $SbCl^3,5SbO^3$, cristallisé en prismes rhomboïdaux presque droits dont les arêtes sont remplacées par des biseaux.

On obtient aussi l'oxychlorure $SbCl^3,5SbO^3$ cristallisé, en chauffant vers 250 degrés, en tubes scellés, poids égaux de chlorure et d'eau (Guntz).

L'oxychlorure SbO^2Cl cristallisé se prépare en traitant 10 parties de chlorure d'antimoine par 7 parties d'eau froide ; au bout de quelques jours le précipité cristallise.

Lorsqu'on chauffe à 160 degrés 1 équivalent de chlorure d'antimoine avec 1 équivalent d'alcool absolu, on obtient également l'oxychlorure SbO^2Cl.

Ces oxychlorures, ainsi préparés, retiennent généralement un peu de chlorure d'antimoine. On les lave à l'éther ou au sulfure de carbone pour les en débarrasser, ces composés dissolvant le chlorure sans attaquer l'oxychlorure.

Ces deux oxychlorures ne sont pas les seuls réalisables. D'après Schneider, 15 parties de chlorure d'antimoine bouillant dissolvent 1 partie d'oxyde ; on obtient par refroidissement un amas confus de cristaux dont la composition répondrait à la formule $SbO^2Cl,7SbO^3$ (?). Ce composé serait décomposé par l'alcool en donnant le composé $SbO^2Cl + SbO^3$. Selon Sabanejeff, on n'a dans ces circonstances qu'un mélange d'oxychlorure SbO^2Cl et de chlorure.

La décomposition de l'oxychlorure d'antimoine SbO^2Cl (?) par l'eau s'effectue comme celle du chlorure ; toutefois la liqueur acide est très étendue et ne contient que des traces d'antimoine en dissolution. La détermination de la quantité limite d'acide chlorhydrique pour laquelle la décomposition du sel n'a plus lieu, ne peut s'effectuer à la température ordinaire à cause du peu

d'intensité de cette décomposition; mais, en faisant bouillir de l'eau et de l'oxychlorure en excès, on arrive toujours finalement à une liqueur renfermant 3gr,5 d'acide chlorhydrique libre et toute solution plus concentrée se comporte vis-à-vis de l'oxychlorure comme un simple dissolvant (Ditte).

D'après Guntz, la formation des oxychlorures et chlorure d'antimoine dégage les quantités de chaleur suivantes :

$$SbO^3 \text{ crist. prism.} + 3\,HCl \text{ gaz.} = SbCl^3 \text{ sol.} + 3\,HO \text{ sol.} + 47^{Cal},4;$$
$$SbO^3 \text{ crist. prism.} + HCl \text{ gaz.} = SbO^2Cl \text{ sol.} + HO \text{ sol.} + 19^{Cal},4;$$
$$2\,SbO^3 \text{ crist. prism.} + HCl \text{ gaz.} = Sb^2O^5Cl \text{ sol.} + HO \text{ sol.} + 2 \times 10^{Cal},5.$$

De ces nombres, on peut déduire l'action de l'eau sur le chlorure d'antimoine, en admettant l'identité des produits formés (oxyde ou oxychlorures). La décomposition par l'eau étant supposée s'arrêter à l'un des composés SbO^2Cl, Sb^2O^5Cl, SbO^3; elle dégage :

$$SbCl^3 + n\,HO = SbO^2Cl \text{ sol.} + (n-2)HO + 2\,HCl + 8^{Cal},36 - 2\,A_1;$$
$$SbCl^3 + n\,HO = 1/2\,Sb^2O^5Cl \text{ sol.} + (n-2,5)\,HO + 2,5\,HCl + 8^{Cal},46 - 2,5\,A_2;$$
$$SbCl^3 + n\,HO = SbO^3 \text{ sol.} + (n-3)HO + 3\,HCl + 7^{Cal},1 - 3\,A_3.$$

A étant la chaleur dégagée dans la dilution par une grande quantité d'eau, d'un équivalent d'acide chlorhydrique dont la concentration correspond à l'une des formules précédentes.

On voit donc qu'il doit se former d'abord les oxychlorures d'antimoine, leur formation répondant au maximum thermiquè, et de plus que, si A est relativement considérable et que

$$8^{Cal},36 - 2\,A_1 > 8^{Cal},46 - 2,5\,A_2,$$

c'est l'oxychlorure SbO^2Cl qui, répondant au maximum thermique, doit se former de préférence. Mais, comme l'on ne connaît pas exactement l'état de dissociation des hydrates chlorhydriques dans la liqueur, on ne peut calculer A et en déduire *n*, c'est-à-dire la quantité d'eau qui, ajoutée au chlorure d'antimoine, fournit l'oxychlorure SbO^2Cl.

On ne peut qu'indiquer le sens du phénomène, c'est-à-dire, formation d'abord de l'oxychlorure SbO^2Cl, puis celle du composé Sb^2O^5Cl.

L'oxychlorure d'antimoine ne se précipite pas immédiatement dans certaines circonstances. Si par exemple, on ajoute de l'eau à une solution de chlorure d'antimoine dans l'acide chlorhydrique en remuant constamment, jusqu'à ce qu'un léger trouble apparaisse, et qu'on le fasse disparaître par quelques gouttes d'acide chlorhydrique, on a une solution qui reste transparente et ne donne pas de précipité; il apparaît au bout de quelques minutes, si la solution est concentrée, au bout d'un jour environ, si elle est étendue, et, la précipitation même, une fois commencée, peut se continuer pendant quelques jours Ce phénomène n'est donc pas tout à fait identique à la sursaturation.

Si la solution que l'on précipite par l'eau contient un peu d'hydrogène sulfuré, comme celle que l'on obtient en attaquant le sulfure d'antimoine par un

excès d'acide chlorhydrique, on obtient un volumineux précipité jaune qui, laissé au contact de son eau mère, s'il n'y a pas un trop grand excès d'eau, cristallise en longues aiguilles jaunes. Ces aiguilles, à l'œil nu, ont une apparence homogène, mais au microscope on reconnaît que c'est un mélange. L'analyse a montré à Malaguti que c'était un mélange d'oxychlorure et de sulfure d'antimoine, la proportion de ce dernier corps ne dépassant pas 2/100.

Les propriétés de ces divers oxychlorures sont semblables; chauffés, ils fondent d'abord, puis se décomposent en perdant le chlorure d'antimoine.

D'après Grouvelle, lorsqu'on les chauffe avec du soufre, il se dégage de l'acide sulfureux et il reste du sulfure d'antimoine. Par un lavage très prolongé, ils perdent leur chlorure, en laissant de l'oxyde pur (Duflos).

Les solutions des alcalis et de leurs carbonates enlèvent aussi le chlore, seulement il faut les employer en excès. A l'ébullition, avec l'acide azotique ou sulfurique, ils donnent, comme nous l'avons vu, l'azotate ou le sulfate d'oxyde d'antimoine.

CHLOROSULFURE D'ANTIMOINE

Le chlorure d'antimoine bouillant dissout le sulfure d'antimoine finement pulvérisé sans dégagement d'hydrogène sulfuré. Par refroidissement, il se produit une masse cristalline jaune, formée de prismes rhomboïdaux pointés, auxquels Schneider attribue une composition répondant à la formule $SbS^2Cl,7SbCl^3$.

Ce composé, traité par l'eau, donne une poudre jaune clair; l'alcool absolu le transforme en une poudre rouge orangé, renfermant le composé $SbS^2Cl,3SbS^3$.

Soumis à l'action de la chaleur, ce chlorosulfure se décompose; le chlorure d'antimoine se volatilise, le sulfure d'antimoine reste. L'acide chlorhydrique, en solution concentrée, attaque ce composé en dissolvant le chlorure et précipitant le sulfure d'antimoine.

PERCHLORURE D'ANTIMOINE

Ce composé se produit quand l'antimoine ou le chlorure d'antimoine sont en présence d'un excès de chlore. Avec le métal, la combinaison a lieu avec incandescence, comme on le montre facilement en projetant de l'antimoine pulvérisé dans un flacon plein de chlore.

On prépare le perchlorure d'antimoine en faisant passer un courant de chlore bien sec sur de l'antimoine ou son chlorure légèrement chauffé dans une cornue tubulée, munie d'un récipient bien sec.

Propriétés physiques. — Liquide jaunâtre à la température ordinaire; à —20 degrés, il se concrète en une masse cristalline composée d'aiguilles; cette masse fond à zéro, température à laquelle le thermomètre reste stationnaire.

La chaleur de formation a été trouvée de $+ 104^{Cal},9$ (Thomsen):

$$\text{Sb sol.} + 5\,\text{Cl gaz.} = \text{SbCl}^5\ \text{liq.} + 104^{\text{Cal}},9.$$

Propriétés chimiques. — Corps peu stable, très volatil ; répand, à la température ordinaire, d'épaisses fumées blanches. La distillation le décompose en chlore et protochlorure d'antimoine. Il cède facilement deux équivalents de chlore et cette propriété le fait employer à former quelques composés organiques chlorés. Avec l'éthylène C^4H^4, il donne l'huile des Hollandais $C^4H^4Cl^2$. Mélangé avec le sulfure de carbone, il donne lieu à une réaction très vive ; il se forme du chlorure de carbone, du protochlorure d'antimoine et du soufre, etc.

Le perchlorure d'antimoine, agissant sur les composés organiques, ne cède cependant pas toujours son chlore pour donner des dérivés de substitution ou d'addition. Ainsi, il s'unit à l'alcool ordinaire, à l'alcool méthylique, à l'éther, lorsqu'on opère à basse température. Ces composés cristallisent dans l'alcool et l'éther, mais se décomposent par l'action de l'eau et par la distillation (Carleton William).

Avec l'alcool méthylique, on obtient une combinaison de formule $C^2H^4O^2,SbCl^5$, qui cristallise en tables d'un jaune pâle, qui fondent à 81 degrés.

L'alcool éthylique donne la combinaison $C^4H^6O^2,SbCl^5$. Ce sont de longues aiguilles incolores fusibles à 66 degrés.

La combinaison avec l'éther se présente sous forme d'une poudre cristalline grisâtre de formule $C^8H^{10}O^2,SbCl^5$. Ce corps fond à 68 degrés et se décompose à 70 degrés.

COMBINAISONS DU PERCHLORURE D'ANTIMOINE

Avec l'eau. — Lorsqu'on dissout le perchlorure d'antimoine dans une très petite quantité d'eau et qu'on fait évaporer la solution au-dessus de l'acide sulfurique, on obtient une masse cristalline très déliquescente qui, d'après Weber, est un hydrate dont la composition répond à la formule $SbCl^5,8HO$. Cet hydrate est soluble dans l'eau.

Avec l'*acide cyanhydrique*, il donne un composé blanc cristallisé, volatil, dont la formule est $SbCl^5,3HCy$. Il forme un composé analogue avec le chlorure de cyanogène.

Le *gaz ammoniac* se combine directement au pentachlorure d'antimoine en produisant un composé rouge brun dont la composition répond à la formule $SbCl^5,6AzH^3$; cette combinaison est très instable.

L'eau la décompose (Persoz). La réaction est la suivante :

$$SbCl^5,6\,AzH^3, + 5\,HO = 5\,AzH^4Cl + SbO^5,AzH^3 ;$$

la chaleur produit le même effet, on obtient alors le composé $SbCl^3,2\,AzH^3$ (Rose).

D'après Dehérain, ce composé a pour formule $SbCl^5,3AzH^3$; il se combine à l'acide chlorhydrique pour donner un chlorure double, dont la composition répond à la formule $SbCl^5,3AzH^4Cl$.

Quand on distille ce chlorure double, il se dédouble en deux produits : le premier, qui se fige dans le récipient, est cristallisé en aiguilles, dont la composition peut probablement se représenter par la formule $SbCl^5,AzH^4Cl$; le deuxième, plus volatil, se condense dans le récipient en lamelles hexagonales ; c'est le chlorure $SbCl^5,3AzH^4Cl$. On peut aussi obtenir le composé $SbCl^5,4AzH^3$, qui est beaucoup plus volatil que les précédents. C'est un corps blanc très léger qui se combine avec l'acide chlorhydrique pour donner de beaux octaèdres d'une couleur jaune d'or (Dehérain). Ces cristaux ont pour formule $SbCl^5,4AzH^4Cl$.

Le perchlorure d'antimoine se combine également aux chlorure et oxychlorure de phosphore, chlorures de soufre et de sélénium.

Ces composés ont été décrits par Weber.

CHLORURE DOUBLE D'ANTIMOINE ET DE PHOSPHORE ($SbCl^5,PhCl^5$)

C'est une masse spongieuse, jaune, déliquescente, peu volatile, que l'on obtient en chauffant le mélange des deux chlorures. D'après Cronander, c'est un corps blanc.

CHLORURE DOUBLE D'ANTIMOINE ET D'OXYCHLORURE DE PHOSPHORE ($SbCl^5,PhO^2Cl^3$)

On obtient ce composé en ajoutant au chlorure d'antimoine un excès d'oxychlorure de phosphore et en desséchant le mélange sur des plaques poreuses.

CHLORURE DOUBLE D'ANTIMOINE ET DE SÉLÉNIUM ($SbCl^5,Se^2Cl^4$)

Ce composé s'obtient en faisant passer un courant de chlore sur un alliage d'antimoine et de sélénium (1 équivalent d'antimoine et 2 de sélénium). C'est une poudre jaune, déliquescente, soluble dans l'eau sans décomposition.

CHLORURE DOUBLE D'ANTIMOINE ET D'OXYCHLORURE DE SÉLÉNIUM ($SbCl^5,2SClO$)

Le chlorure d'antimoine forme, avec l'oxychlorure de sélénium, une combinaison cristallisée en fines aiguilles blanches, assez fusibles, très déliquescentes (Weber).

CHLORURE DOUBLE D'ANTIMOINE ET DE SOUFRE

Ce composé a pour formule $SbCl^5,S^2Cl^4$ d'après Weber, et $2SbCl^5,3S^2Cl^4$ d'après Rose.

On obtient ce composé en faisant passer un courant de chlore sur du sulfure

d'antimoine légèrement chauffé; si la température dépasse 300 degrés, le corps se décompose en protochlorure d'antimoine et chlorure de soufre.

OXYCHLORURE D'ANTIMOINE

C. William a obtenu deux oxychlorures différents en chauffant en tubes scellés des mélanges d'acide antimonique et de perchlorure d'antimoine. Leur composition répond aux formules

$$SbO^2Cl^3,2\,SbCl^5, \qquad SbO^4Cl,SbCl^5.$$

Le premier de ces deux composés forme une masse cristalline blanche très déliquescente, fusible à 85 degrés, soluble dans le sulfure de carbone. Chauffé notablement au-dessus de son point de fusion, ce composé perd du chlore et du protochlorure d'antimoine; il reste de l'acide antimonique.

Le second est un corps jaunâtre fusible à 97°,5. Pour séparer ces deux corps, on chauffe leur mélange entre 85 et 90 degrés et on décante la partie fondue, car le premier de ces corps fond seul à cette température.

D'après Geuther, lorsqu'on laisse tomber goutte à goutte de l'eau dans du perchlorure d'antimoine refroidi par de la glace, dans la proportion de 2 équivalents d'eau pour 1 de chlorure, il se forme une masse cristalline jaune qui tombe en déliquescence à l'air; au-dessus de l'acide sulfurique, elle se prend en un amas d'aiguilles feutrées.

L'analyse de ces cristaux leur assigne la formule SbO^2Cl^3.

La chaleur les dédouble en chlore et oxychlorure SbO^2Cl.

CHLOROSULFURE D'ANTIMOINE (SbS^2Cl^3)

Le perchlorure d'antimoine absorbe l'hydrogène sulfuré. La température s'élève beaucoup; il se dégage de l'acide chlorhydrique. Il reste une masse blanche, cristalline, de formule SbS^2Cl^3, correspondant par sa composition au sulfochlorure de phosphore PhS^2Cl^3.

Ce composé est facilement fusible; chauffé au-dessus de son point d'ébullition, il se décompose en donnant du soufre et du trichlorure d'antimoine. L'eau, l'air humide même, le décomposent. Il y a dépôt de soufre et formation d'oxychlorure d'antimoine (Cloez).

BROMURES D'ANTIMOINE

TRIBROMURE D'ANTIMOINE

Préparation. — L'antimoine brûle dans le brome comme dans le chlore; on obtient ainsi le tribromure d'antimoine $SbBr^3$. On peut préparer ce composé, d'après Sérullas, en ajoutant peu à peu de l'antimoine pulvérisé à du brome liquide. La réaction est très vive; on l'atténue en prenant, comme l'a conseillé

Nicklès, une solution de brome dans l'éther ou le sulfure de carbone; dans ce cas, le bromure reste dissous dans l'excès du dissolvant.

On peut obtenir le bromure d'antimoine en distillant un mélange de sulfate d'antimoine et de bromure de potassium bien sec.

Propriétés physiques. — Composé incolore ; il cristallise, soit en octaèdres rhomboïdaux, soit en prismes. L'angle des faces du prisme étant égal à 69 degrés, l'inclinaison des faces de l'octaèdre sur les faces du prisme est, d'après Nicklès, de 80 degrés. La densité de ce corps est de 3,473 à 96 degrés; il fond à 90 et bout à 275 (Kopp). Sa densité de vapeur est de 12,57 (Worcester).

Propriétés chimiques. — Il est soluble dans l'éther, le sulfure de carbone, et, par évaporation lente, il cristallise. Fondu, le tribromure d'antimoine dissout le soufre, mais sans donner de composé défini. Il absorbe l'ammoniaque gazeuse en donnant une masse amorphe.

Chauffé avec de l'iodure de potassium, il donne des lamelles écarlates d'iodure d'antimoine.

Lorsqu'on fait agir du phosphore sur une solution de bromure d'antimoine dans le sulfure de carbone, il se dépose une poudre rouge formée par du phosphure d'antimoine (Mac Iwor).

L'eau le décompose en oxybromure et acide bromhydrique; la quantité de bromure décomposé est sensiblement proportionnelle à l'eau employée.

Lorsqu'on dissout le bromure d'antimoine dans l'éther anhydre, il se forme deux couches; la couche inférieure plus visqueuse est formée par une combinaison du bromure et de l'éther.

Cette combinaison décompose les carbonates avec effervescence et absorbe l'ammoniaque, soit gazeuse, soit en solution dans l'alcool absolu, en donnant un bromure ammoniacal exempt de matière organique; elle est peu soluble dans l'éther, le sulfure de carbone, soluble dans l'alcool et se décompose facilement sous l'action de la chaleur.

Il y a deux composés renfermant pour 1 équivalent de bromure, le premier 1 équivalent, le second 2 équivalents d'éther.

Le protochlorure d'antimoine se comporte comme le bromure vis-à-vis de l'éther. L'iodure reste inerte (Nicklès).

OXYBROMURE D'ANTIMOINE

L'action de l'eau froide sur le tribromure d'antimoine donne l'oxybromure $SbBr^3,5SbO^3$ correspondant à l'oxychlorure $SbCl^3,5\,SbO^3$.

Cet oxybromure est insoluble dans l'alcool et le sulfure de carbone. La distillation le dédouble en bromure et oxyde. D'après Mac Iwor, par l'action de l'eau bouillante, on obtiendrait un autre oxybromure $10\,(SbBr^3,5SbO^3)+SbBr^3$ renfermant plus de brome que le précédent (?).

Le sulfure de carbone enlève le bromure d'antimoine de ce composé (?).

Une solution de tribromure d'antimoine dans le sulfure de carbone, exposée

à l'air, laisse déposer, sous l'action de l'humidité, des cristaux monocliniques d'oxybromure $SbBr^3,5SbO^3$.

IODURES D'ANTIMOINE

TRIIODURE D'ANTIMOINE

Préparation. — L'iode se combine à froid avec l'antimoine pour donner de l'iodure d'antimoine. Il faut opérer sur des quantités faibles de matière, car sans cela, le dégagement de chaleur peut être assez considérable pour que la combinaison se fasse avec explosion. On prépare facilement ce composé en ajoutant par petites portions de l'antimoine en poudre à une solution d'iode dans le sulfure de carbone; par évaporation du dissolvant il se dépose de petites tables rouges qui appartiennent au système orthorhombique (Nicklès).

On obtient aussi ce composé en distillant un mélange de sulfate d'antimoine avec de l'iodure de potassium bien sec.

D'après Perrier et Lebrument, on peut obtenir cet iodure en broyant dans un mortier 2 parties d'antimoine avec 1 d'iode et un peu d'alcool. On dessèche la masse dans une capsule, puis on sublime dans une cornue de verre; on obtient ainsi de belles paillettes d'un rouge vif.

On prépare l'iodure d'antimoine en longues aiguilles rouges en chauffant le sulfure d'antimoine avec de l'iode; il se sublime en même temps une combinaison rouge orangé, qui est un sulfoiodure dont la formule est $SbIS^2$ (Schneider); d'après Henry et Garot, la composition de ce corps répond à la formule SbS^3I^6 (?).

Propriétés. — L'iodure d'antimoine est trimorphe et cristallise dans trois systèmes différents correspondant à trois modifications distinctes de ce corps:

1re modification rouge-rubis cristallise de sa solution dans le sulfure de carbone en prismes hexagonaux; sa densité à 24 degrés est égale à 4,848; il fond à 167 degrés. Cette modification se sublime à une température ne dépassant pas 114 degrés en cristaux jaunes, orthorhombiques, qui forment la 2e modification.

La 3e s'obtient en exposant à la lumière solaire la solution dans le sulfure de carbone du composé rouge-rubis; il se dépose de petits cristaux jaune verdâtre qui appartiennent au système monoclinique (Cooke).

L'iodure d'antimoine est inaltérable à l'air sec.

Il se dissout dans l'alcool, le sulfure de carbone, l'acide chlorhydrique concentré, l'acide fluorhydrique étendu; il est insoluble dans la benzine.

L'iodure d'antimoine forme avec les iodures métalliques des iodures doubles qu'on obtient en général en dissolvant en proportions convenables, dans les solutions chaudes et saturées des iodures métalliques, l'iodure d'antimoine.

L'eau décompose ces sels avec dépôt d'un oxyiodure; l'acide chlorhydrique, l'acide fluorhydrique, l'acide tartrique les dissolvent.

Lorsqu'on chauffe ces iodures doubles, l'eau se volatilise d'abord, puis l'iodure d'antimoine; l'iodure métallique reste comme résidu lorqu'il est fixe.

IODURES DOUBLES D'ANTIMOINE ET DE POTASSIUM

D'après Nicklès, il existe deux de ces combinaisons.

Le composé de formule $3KI,2SbI^3,3H^2O^2$ forme des lames rectangulaires d'un brun rouge par réflexion, rouge-rubis par transparence; il perd son eau à 100 degrés et devient alors rouge orangé.

L'iodure KI,SbI^3,H^2O^2 a des propriétés semblables.

IODURE DOUBLE DE SODIUM ET D'ANTIMOINE

Ce sont des prismes rectangulaires d'une couleur orangée.

Leur composition répond à la formule $3NaI,2SbI^3,12H^2O^2$.

Ils perdent leur eau à 100 degrés.

IODURES DOUBLES D'AMMONIUM ET D'ANTIMOINE

Une solution saturée à chaud due équivalent d'iodure d'antimoine pour 3 d'iodure d'ammonium laisse déposer successivement les trois sels suivants:

$3AzH^4I,4SbI^3,9H^2O^2$, prismes rectangulaires rouge écarlate, qui perdent leur eau à 100 degrés, en devenant rouge cramoisi.

$3AzH^4I,2SbI^3,3H^2O^2$ ressemble au sel de potasse correspondant.

$4AzH^4I,SbI^3,3H^2O^2$, prismes rectangulaires pointés, presque noirs, rouge-rubis par transparence.

Ces sels ammoniacaux, chauffés doucement, peuvent être sublimés (Schaeffer).

IODURE DOUBLE DE BARYUM ET D'ANTIMOINE

Prismes orthorhombiques d'une couleur rouge orangé, transparents, très brillants, de formule $2BaI,SbI^3,9H^2O^2$ (Schaeffer).

IODURE DOUBLE D'ANTIMOINE ET DE FER

Cristaux prismatiques jaune verdâtre, déliquescents et altérables à l'air (Perier et Lebrument).

IODURES DOUBLES D'ANTIMOINE ET DE GLUCINIUM, D'ANTIMOINE ET D'ALUMINIUM

En dissolvant du carbonate de glucine dans l'acide iodhydrique concentré, en ajoutant la quantité équivalente d'iodure d'antimoine, puis évaporant au-

dessus d'acide sulfurique la solution, on obtient le premier de ces sels; le second s'obtient en mélangeant des solutions d'iodure d'antimoine et d'iodure d'aluminium. Au bout de quelques jours, on obtient des cristaux très déliquescents (Welkoow).

IODURE DOUBLE D'ANTIMOINE ET DE BISMUTH

D'après Nicklès, l'iodure et le bromure d'antimoine donnent avec le sel correspondant de bismuth un sel double dont la formule générale est

$$MI^3 + M'I + 3HO.$$

M étant un mélange en proportions équivalentes de bismuth et d'antimoine.

M' étant un mélange en proportions équivalentes de potassium ou d'ammonium.

Pour obtenir ces composés doubles, on réalise d'abord la combinaison des bromures ou iodures avec l'alcool ou l'éther, et l'on traite cette combinaison par le sel alcalin devant servir de base.

Le bromure double ainsi obtenu est fluorescent.

OXYIODURE D'ANTIMOINE

Ce composé se produit dans la décomposition de l'iodure d'antimoine par l'eau, ou encore par l'action de l'iode sur une solution d'émétique.

Dans ce dernier cas, il se produit un iodure basique, jaune, amorphe; il est cristallisé, quand on ajoute à l'émétique un peu d'acide tartrique et qu'on prend une solution alcoolique d'iode. Ce sont alors des paillettes jaunes de formule $SbI^3,5SbO^3$ analogues à l'iodure de plomb.

D'après Preuss, lorsqu'on évapore le chlorure d'antimoine avec de l'iodure de potassium, qu'on arrose d'eau le résidu et qu'on évapore à sec de nouveau, il reste un oxyiodure de formule ($SbI^3,5SbO^3$). Ce composé est difficilement soluble dans le bitartrate de potasse et l'acide tartrique. Il est décomposé avec dépôt d'iode par l'acide chlorhydrique, l'acide azotique, l'acide sulfurique.

SULFOIODURE D'ANTIMOINE

Lorsqu'on fait agir l'iode sur le sulfure d'antimoine, en même temps que l'iodure d'antimoine, on obtient un sulfoiodure. Ce composé aurait, d'après Henry et Garot, la formule SbI^3S^3 (?).

D'après Schneider, lorsqu'on dissout du sulfure d'antimoine dans de l'iodure de potassium fondu, et qu'on reprend la masse solidifiée par l'acide chlorhydrique, on obtient des cristaux rouge brun de formule SbS^2I.

Ce composé n'est pas détruit par l'eau et les acides étendus; l'acide chlor-

hydrique bouillant dégage de l'hydrogène sulfuré. Il est décomposé également à l'ébullition par l'eau et les solutions alcalines. Quand on fait bouillir ce composé avec de l'eau et de l'oxyde de zinc, on obtient un oxysulfure $SbOS^2$.

PENTAIODURE D'ANTIMOINE

En chauffant 5 parties d'iode avec 1 partie d'antimoine, il se sublime des lames transparentes rouges, qui sont le composé SbI^5 (?). Ce corps est décomposé par l'eau en donnant des acides iodhydrique et antimonique (Van der Espt).

D'après Mac Iwor, le composé SbI^5 ne se forme pas dans ces circonstances.

SULFURES D'ANTIMOINE

Il existe deux sulfures d'antimoine bien définis, leur composition répondant aux formules SbS^3 et SbS^5.

Deux autres sulfures de formule SbS^2 et SbS^4 ont été signalés, mais leur existence est douteuse.

D'après Faraday, on obtiendrait le sulfure SbS^2 par fusion du trisulfure avec de l'antimoine métallique; le sulfure d'antimoine fondu dissout à la vérité le métal, mais par refroidissement, le laisse déposer intégralement (Berzelius).

Plus récemment, Unger a prétendu qu'on pouvait obtenir ce sous-sulfure par dédoublement du trisulfure d'antimoine suivant la réaction

$$3SbS^3 = SbS^5 + 2SbS^2.$$

TRISULFURE D'ANTIMOINE (SbS^3)

Le sulfure d'antimoine est connu à l'état amorphe et à l'état cristallisé. Ces deux variétés ont les mêmes propriétés chimiques, le sulfure cristallisé se montrant cependant moins attaquable dans certaines réactions.

Le sulfure d'antimoine cristallisé se trouve dans la nature (voy. *Minéraux*, p. 13). Pour le séparer de sa gangue on profite de sa très grande fusibilité.

Le minerai trié à la main est introduit dans des cylindres en terre réfractaire, fermés à la partie supérieure par un couvercle et reposant sur une plaque en terre cuite percée d'un trou. Ces espèces de creusets sont chauffés par la flamme d'un foyer. Le sulfure d'antimoine liquéfié par la chaleur, s'écoule dans des creusets, où il se solidifie.

Le sulfure ainsi obtenu n'est jamais pur, il contient toujours de l'arsenic, du cuivre, du plomb, du fer. Sa pureté d'ailleurs, varie suivant son origine.

Il renferme en général	de 8,6	à	0,7	de fer.
—	de 10,4	à	12,0	de plomb.
—	de 0,18	à	0,50	d'arsenic.

Pour y déceler une trace d'arsenic, on en pulvérise très finement une partie, qu'on fait digérer pendant quarante-huit heures dans une bouteille fermée, avec une solution concentrée d'ammoniaque; on évapore la solution filtrée, pour chasser l'excès d'ammoniaque, puis on sature par de l'acide chlorhydrique. Le précipité que l'on obtient contient un peu de sulfure d'antimoine, car ce sulfure

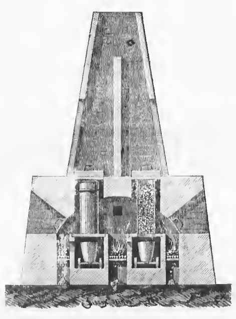


Fig. 11.

finement divisé se dissout légèrement dans l'ammoniaque, et tout le sulfure d'arsenic; c'est une matière beaucoup plus riche en arsenic que la première. On chauffe doucement ce précipité avec une solution d'acide chlorhydrique; le sulfure d'antimoine se dissout, celui d'arsenic reste; si l'on a pris assez peu d'acide pour ne pas dissoudre tout le sulfure d'antimoine, le sulfure d'arsenic reste presque pur; on peut alors le doser facilement par un des procédés connus.

Le plomb, le fer, le cuivre, s'y décèlent comme dans le métal.

SULFURE CRISTALLISÉ

Préparation. — Il est difficile de préparer le sulfure d'antimoine pur, en purifiant le sulfure du commerce. En général on l'obtient en sulfurant de l'antimoine pur.

13 parties de métal pur, finement pulvérisé, sont mélangées avec 5 parties de soufre pur. Le mélange est chauffé au rouge dans un creuset fermé, puis refondu sous une couche de chlorure de sodium. Il est nécessaire de refondre la masse pulvérisée avec un peu de soufre, afin de sulfurer tout le métal. Le sul-

fure d'antimoine peut encore s'obtenir par fusion de l'oxyde d'antimoine avec un excès de soufre.

Le sulfure d'antimoine cristallise avec une grande facilité par fusion et refroidissement; c'est sous cette forme qu'il est livré au commerce. Durocher a reproduit le sulfure en beaux échantillons, par la réaction de l'hydrogène sulfuré au rouge sur de l'oxyde d'antimoine ou encore sur des vapeurs du chlorure du même métal. D'après Carnot, on peut employer un composé quelconque d'antimoine.

On peut également obtenir la stibine cristallisée en chauffant en vases clos; à 200 degrés, une solution d'acide sulfureux avec de l'antimoine métallique (Geitner); à 250 degrés du pentasulfure d'antimoine avec une solution de bicarbonate de soude (De Sénarmont).

Le sulfure ainsi obtenu a une structure rayonnée, cristalline, sa couleur est d'un gris tirant sur le noir; finement pulvérisé, il donne une poudre noire de densité 4,62. Il est très facilement fusible (une parcelle portée dans la flamme d'une bougie y fond facilement); cette propriété le différencie du bioxyde de manganèse, qui est infusible dans cette circonstance.

Si l'on fond dans un tube de verre le sulfure cristallisé, qu'on le maintienne pendant quelque temps en fusion, puis qu'on le projette rapidement dans une grande quantité d'eau, la masse pulvérisée donne, d'après Fuchs, un sulfure d'antimoine à poussière rougeâtre. On a transformé ainsi le sulfure cristallisé en sulfure amorphe.

SULFURE D'ANTIMOINE AMORPHE

Préparation. — On le prépare par voie humide en précipitant par un acide, soit une dissolution de sulfure d'antimoine dans une lessive de potasse ou de soude, soit une dissolution de foie d'antimoine (sulfure double d'antimoine et de potassium).

Voici comment on peut obtenir le sulfure d'antimoine pur. On fait bouillir 1 partie de sulfure d'antimoine finement pulvérisé, avec 4 parties d'une lessive de potasse de densité 1,25, et 12 parties d'eau. L'ébullition doit durer quelque temps et se faire à l'abri de l'air. On étend ensuite de 50 parties d'eau bouillante, on filtre rapidement et la solution chaude est précipitée par l'acide sulfurique étendu. Le précipité recueilli sur un filtre, puis bouilli avec de l'acide sulfurique très étendu, est lavé avec soin et séché à une douce température.

Classen recommande la méthode suivante :

On fait digérer une solution de chlorure d'antimoine dans l'acide chlorhydrique avec du sulfure d'antimoine finement pulvérisé dans une capsule de platine.

De cette solution on précipite l'antimoine par voie électrolytique, et on le traite à chaud par le sulfure de potassium. La solution obtenue est saturée par l'hydrogène sulfuré, puis étendue fortement et traitée par l'acide sulfurique étendu.

D'après Gay-Lussac, le précipité rouge que l'on obtient en faisant passer de

l'hydrogène sulfuré dans l'émétique, est un protosulfure d'antimoine hydraté. Ce sulfure séché à 100 degrés retient de l'eau, mais en quantité insuffisante pour donner un hydrate défini. Vers 200 degrés, il devient noir et ne contient plus d'eau.

Propriétés. — Le sulfure d'antimoine obtenu par la méthode de Fuchs a une couleur gris de plomb, il est rouge-hyacinthe sous faible épaisseur; cependant sa densité est 4,15; pulvérisé, c'est une poudre rouge brun, bien plus foncée que celle obtenue par précipitation.

Le sulfure d'antimoine obtenu par précipitation, est une poudre rouge brun, insoluble dans l'eau, donnant sur le papier une trace brune : chauffé fortement, le sulfure fond, et, par refroidissement, se transforme en une masse cristallisée d'un gris noirâtre. Il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique concentré, ainsi que dans une lessive de potasse; il est presque insoluble dans l'ammoniaque. Chauffé à l'air, il brûle facilement.

RÉACTIONS DU SULFURE D'ANTIMOINE

Le sulfure d'antimoine cristallisé se comporte de la même façon, au point de vue chimique, que le sulfure amorphe; mais, comme ce dernier est beaucoup plus divisé, il s'ensuit qu'il est plus facilement attaquable par les divers réactifs; aussi il se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique, les solutions alcalines et les solutions des carbonates alcalins.

ACTION DE LA CHALEUR

Chauffé, le sulfure d'antimoine fond d'abord, puis se volatilise lorsque la température s'élève beaucoup. Il distille sans décomposition dans un courant d'azote.

ACTION DES MÉTALLOÏDES

Chauffé dans un courant d'hydrogène, le sulfure d'antimoine est réduit; il se forme de l'antimoine métallique qui distille, si la température est suffisamment élevée.

Calciné à l'air, il donne de l'acide sulfureux et de l'oxyde d'antimoine; si la calcination est prolongée pendant un certain temps, l'oxyde d'antimoine se transforme en antimoniate d'oxyde infusible et fixe. Si l'on fait passer un courant de chlore sur du sulfure d'antimoine chauffé, il se forme du chlorure d'antimoine et du chlorure de soufre.

ACTION DES MÉTAUX

Les métaux alcalins, ainsi que les métaux de la famille du fer, fondus avec

du sulfure d'antimoine, réduisent ce composé; il se sépare une partie de l'antimoine à l'état métallique. Le sulfure métallique formé, se combine avec l'excès du sulfure d'antimoine pour donner un sulfosel.

ACTION DES ACIDES

L'acide chlorhydrique concentré dissout le sulfure d'antimoine avec dégagement d'hydrogène sulfuré et formation de chlorure d'antimoine. Inversement, l'acide sulfhydrique, mêlé avec les solutions de chlorure d'antimoine, y produit un précipité de sulfure, en mettant en liberté l'acide chlorhydrique. Il se développe donc deux réactions contraires, dépendant de la concentration de l'acide chlorhydrique. Ces deux réactions inverses peuvent être mises en évidence de la façon suivante :

Traitons le sulfure par de l'acide chlorhydrique concentré. On obtient une liqueur qui renferme à la fois le chlorure dissous, un excès d'acide chlorhydrique et de l'hydrogène sulfuré demeuré dissous en petite quantité. Si l'on étend peu à peu la liqueur avec de l'eau, sans attendre que le dernier gaz se soit dissipé dans l'atmosphère, la dilution ne tarde pas à atteindre le terme où la réaction se renverse, et l'on voit reparaître un précipité coloré, formé par le sulfure d'antimoine précédemment dissous. La composition limite de l'acide chlorhydrique, pour laquelle se produit le changement de signe du phénomène, correspond sensiblement à la formule $HCl + 6H^2O^2$.

Avec une liqueur limite de ce genre, il est facile d'observer simultanément les deux phénomènes inverses; l'attaque du sulfure étant légèrement commencée dans le fond d'un verre à pied par l'acide chlorhydrique de composition limite, le sulfure se trouve reprécipité très sensiblement à la partie supérieure par l'acide sulfhydrique dissous, cette précipitation inverse étant causée par une petite dilution de la liqueur supérieure. Ces résultats ont été vérifiés par Berthelot, par la mesure des quantités de chaleur mise en jeu. L'action de l'hydracide concentré, sur le sulfure d'antimoine naturel, est accompagnée par un refroidissement notable; mais ce phénomène est dû à la production d'un corps gazeux, l'hydrogène sulfuré, et le phénomène rapporté aux corps dissous est, en réalité, exothermique. Il l'est également, si on le rapporte aux deux acides sulfhydrique et chlorhydrique, pris tous deux dans l'état gazeux.

La chaleur dégagée pendant l'attaque du sulfure d'antimoine par l'acide chlorhydrique concentré, avec formation d'hydrogène sulfuré dissous, est moindre que la chaleur dégagée dans la formation des hydrates stables du même hydracide, au moyen de l'eau et de l'hydracide anhydre.

Il en résulte que le moment où la réaction cesse et même se renverse, est celui où il n'existe plus d'acide chlorhydrique anhydre dans les liqueurs, conclusion conforme à celle à laquelle on était arrivé par l'étude de la limite de concentration.

L'acide azotique concentré oxyde le sulfure d'antimoine, en le transformant en un mélange de nitrate et de sulfate, auquel du soufre reste mélangé. Si l'on prend de l'acide très concentré, qu'on évapore à sec, puisque l'on calcine le

résidu, le sulfure est transformé totalement en antimoniate d'oxyde d'antimoine, d'après Bunsen.

L'eau régale dissout facilement le sulfure d'antimoine, avec formation de chlorure et précipitation de soufre. L'acide sulfurique étendu n'agit pas sur le sulfure cristallisé, concentré et à l'ébullition, il le décompose; il y a formation de sulfate d'antimoine avec séparation de soufre et formation d'acide sulfureux qui se dégage.

ACTION DES CORPS COMPOSÉS (corps oxydants)

Lorsqu'on fond du sulfure d'antimoine avec du nitre, il y a formation d'antimoniate et de sulfate de potasse, tant que pour 10 parties de sulfure il y a au moins 17 parties d'azotate de potasse. Lorsque la proportion de salpêtre est moins grande, la masse renferme de l'oxyde d'antimoine, une partie même du sulfure reste inoxydée, et le résidu peut être considéré comme formé par un mélange d'oxyde d'antimoine et d'un sulfosel.

Fondu avec la litharge, le sulfure d'antimoine brûle en donnant de l'acide sulfureux et de l'oxyde; le plomb se sépare à l'état métallique.

Les autres oxydes métalliques se comportent de la même manière.

ACTION DES SULFURES MÉTALLIQUES

Le sulfure d'antimoine se combine avec un grand nombre d'autres sulfures métalliques, pour donner des sulfosels, qui se trouvent en grand nombre dans la nature, à l'état de minéraux bien cristallisés. (Voy. *Minéraux*.)

ACTION DES SULFURES ALCALINS

Les sulfosels alcalins se laissent préparer, soit par voie humide, soit par voie sèche, par l'action des sulfures alcalins sur le sulfure d'antimoine; les sulfures doubles, ainsi obtenus, sont désignés sous le nom générique de *foie d'antimoine.*

On les obtient : par voie humide, en dissolvant le sulfure d'antimoine dans une solution chaude de sulfure de potassium; par voie sèche, en fondant ensemble les deux sulfures, ou en faisant passer des vapeurs de sulfure de carbone sur l'antimoniate correspondant légèrement chauffé :

$$2(KO,SbO^5)+5CS^2=2(KS,SbS^3)+3CO^2+2CO+2SO^2.$$

Obtenu par fusion, le sulfosel est brun ou noir; il est facilement fusible; l'eau agit différemment sur lui, suivant la proportion de sulfure d'antimoine qu'il contient.

Tant qu'il y a au moins 1 portion de sulfure alcalin pour 2 de sulfure

d'antimoine, le foie d'antimoine est soluble dans l'eau; plus riche en métal alcalin, le sulfosel devient déliquescent; moins riche, il devient moins soluble et peut même devenir insoluble. D'après Berzelius, un composé de formule $2KS,SbS^3$ se prépare en fondant le sulfure d'antimoine avec un excès de carbonate de potasse. Le sulfosel se trouve mélangé, dans ce cas, d'antimonite de potasse. La réaction peut s'exprimer par la formule

$$7\,KO,CO^2 + 5\,SbS^3 = 3\,(2\,KS,SbS^3) + KO,2\,SbO^3 + 7\,CO^2.$$

Lorsqu'on prend 3 parties de carbonate de potasse pour 1 de sulfure d'antimoine, on obtient un autre composé de formule KS,SbS^3.

Chauffés à l'abri de l'air, les sulfosels donnent de l'antimoine métallique et du sulfoantimoniate de potasse; ils brûlent au contraire en dégageant des fumées blanches d'oxyde, lorsque l'air peut agir (Rose).

Ces composés, avons-nous dit, sont solubles dans l'eau. Ces solutions peuvent, quand elles contiennent un excès de sulfure alcalin, dissoudre du sulfure d'antimoine à l'ébullition. Par refroidissement de la solution filtrée, le sulfure dissous se précipite. Les acides en précipitent le sulfure d'antimoine amorphe, et l'hydrogène sulfuré se dégage.

Les carbonates alcalins n'agissent que lentement sur ces solutions; la liqueur reste claire dans les premiers instants, mais se trouble au bout de quelque temps.

Les bicarbonates alcalins, au contraire, donnent immédiatement un précipité.

L'oxygène de l'air est très facilement absorbé par la solution du foie d'antimoine; il se forme de l'oxyde d'antimoine et du sulfoantimoniate de potasse. La réaction peut se représenter par la formule suivante :

$$5\,SbS^3 + 6\,O = 3\,SbS^5 + 2\,SbO^3.$$

Souvent le sulfure se dépose mélangé d'oxyde.

ACTION DES ALCALIS

Lorsqu'on fait bouillir le sulfure d'antimoine avec une solution alcaline, il se dissout en donnant un sulfosel et un sel oxygéné.

Avec la potasse la réaction peut s'exprimer par la formule

$$4\,SbS^3 + 4\,KO = 3(KS,SbS^3) + KO,SbO^3.$$

Si l'on traite la solution ainsi obtenue par un acide, tout l'antimoine se précipite à l'état de sulfure amorphe, sans qu'il y ait dégagement d'acide sulfhydrique :

$$3\,(KS,SbS^3) + KO,SbO^3 + 4\,HCl = 4\,KCl + 4\,SbS^3 + 4\,HO.$$

La soude, d'après Unger, se comporterait tout différemment; dans la dissolution

du sulfure d'antimoine dans la soude, il se formerait un bisulfure d'antimoine SbS^2 (?), la réaction pouvant s'exprimer par la formule suivante :

$$3\,SbS^3 = SbS^5 + 2SbS^2.$$

La solution du sulfure d'antimoine dans la soude est colorée en jaune clair; lorsqu'on y ajoute de l'alcool absolu, il se précipite, d'après Unger, un sulfoantimonite de soude amorphe de formule NaS,SbS^3.

Le sulfure d'antimoine cristallisé, broyé avec une solution concentrée de soude et chauffé ensuite à 30 degrés, donne un sulfosel de couleur cuivrée répondant à la formule $NaS,SbS^3 + HO$.

Les solutions de sulfure d'antimoine dans les alcalis caustiques présentent entre elles des différences, tenant, soit à la proportion d'alcali qu'elles contiennent, soit à leur concentration.

Les propriétés de ces solutions, ainsi que celles des précipités qu'elles forment, soit sous l'action de l'oxygène de l'air, soit sous l'action des acides, ont été étudiées principalement par Liebig.

Les solutions alcalines dissolvent facilement le sulfure d'antimoine, surtout quand ce dernier est amorphe. Quand on ne prend pas un excès de sulfure, la solution renferme tout l'antimoine à l'état de sulfure et d'oxyde, dans la proportion de 3 équivalents de sulfure pour 1 d'oxyde, car chaque équivalent d'oxyde d'antimoine a nécessité la formation de 3 équivalents de sulfure de potassium, et, par conséquent, la dissolution de 3 équivalents de sulfure d'antimoine. Si l'on augmente la proportion de sulfure d'antimoine, il se forme toujours le sulfosel de potassium, ainsi que la quantité correspondante d'antimonite de potasse; mais, comme ce dernier sel est beaucoup moins soluble que le premier, il arrive un moment où le sulfosel se dissout encore et où l'antimonite, mélangé d'un peu de sulfure, se précipite sous forme d'une masse jaune insoluble.

C'est ce précipité qu'on désigne sous le nom de *safran dantimoine*.

Cette solution « incomplète » pour la distinguer du cas de dissolution complète, c'est-à-dire où il ne s'est pas encore précipité de composé antimonié, renferme donc plus de 3 équivalents de sulfure double d'antimoine et de potassium pour 1 d'oxyde d'antimoine, puisqu'une partie de ce dernier a été précipitée à l'état d'antimonite. Aussi, traitée par les acides, elle laisse déposer du sulfure d'antimoine, en donnant un abondant dégagement d'hydrogène sulfuré.

Le sulfure d'antimoine cristallisé se dissout, avons-nous dit, plus difficilement dans les alcalis que le sulfure amorphe; à froid, la dissolution n'est même jamais complète, parce qu'il reste toujours du safran d'antimoine non dissous, et la solution renferme par conséquent toujours un excès de sulfosel. Si l'on chauffe au contraire le sulfure cristallisé avec une lessive alcaline, il se dissout complètement; mais, comme à l'ébullition il s'en dissout plus que la solution froide n'en peut conserver, la solution filtrée laisse déposer par refroidissement le sulfure d'antimoine mêlé d'oxyde et d'antimonite.

La solution de sulfure d'antimoine dans la lessive de potasse absorbe facile-

ment l'oxygène. Il se forme du pentasulfure d'antimoine et de l'antimonite de potasse :

$$3(KS,SbS^3) + 4O = 2(KS,SbS^5) + KO,SbO^3.$$

Si l'action de l'oxygène se prolonge, l'antimonite est transformé en antimoniate, qui se sépare souvent en cristaux blancs et brillants.

D'après Unger, avec une solution de soude, on obtiendrait dans les mêmes circonstances l'antimoniate $NaO,SbO^5,6HO$.

Les carbonate et bicarbonate de potasse agissent différemment sur la dissolution du sulfure d'antimoine dans la lessive de potasse. Avec le bicarbonate, il se forme immédiatement un précipité brun sale, qui renferme le sulfosel mélangé de sulfure et d'oxyde ; le carbonate, au contraire, semble n'avoir pas d'action. Mais au bout de quelque temps, la solution devient gélatineuse par suite de la précipitation du sulfosel mélangé d'antimonite.

ACTION DES CARBONATES ALCALINS

Les solutions des carbonates alcalins ne dissolvent pas le sulfure d'antimoine à froid, la dissolution est complète à chaud. D'après Terreil cependant, à l'ébullition, le carbonate de potasse parfaitement exempt de soude ne dissout pas trace de sulfure d'antimoine, et par conséquent ne peut donner du kermès ; lorsque la potasse en donne, c'est qu'elle renferme de la soude. Ce résultat a été contesté par Weppen, puis maintenu par Terreil.

Lorsqu'on fait bouillir du sulfure d'antimoine avec une solution d'un carbonate alcalin, et qu'on laisse refroidir la solution filtrée à l'abri de l'air, il se forme un précipité brun, qui est un mélange d'antimonite et de sulfosel d'antimoine. Au contact de l'air, la solution absorbe de l'oxygène; comme nous l'avons dit, il se forme un mélange du sulfosel de formule KS,SbS^5 et d'antimonite : le sulfosel reste dissous lorsque la solution se refroidit, tandis qu'il se précipite un mélange de sulfure d'antimoine amorphe et d'antimonite.

Lorsqu'on fait bouillir du sulfure d'antimoine avec une solution de carbonate de soude, on constate qu'à mesure que le sulfure se dissout, de l'acide carbonique se dégage; il se forme du sulfoantimonite et de l'antimonite de soude, la réaction étant la suivante :

$$4NaO,CO^2 + 4SbS^3 = 3NaS,SbS^3 + NaO,SbO^3 + 4CO^2.$$

A l'ébullition, on a dans la solution un équilibre stable, tant qu'on évite cependant l'action oxydante de l'air; mais laissons la solution se refroidir, la réaction inverse se produit, l'antimonite réagissant sur le sulfosel pour donner de la soude et du sulfure d'antimoine :

$$NaO,SbO^3 + 3(NaS,SbS^3) = 4NaO + 4SbS^3.$$

Par refroidissement on devrait donc, si la réaction se passait normalement, obtenir un précipité de sulfure d'antimoine pur et une solution de soude ; mais il n'en est pas ainsi. L'antimonite de soude, soluble à chaud, est très peu soluble à froid; pendant le refroidissement, il arrive donc un moment où la proportion d'antimonite qui peut subsister en présence du sulfosel, est plus grande que celle correspondant à sa solubilité propre ; il se précipite alors et n'agit plus sensiblement sur le sulfosel : ce dernier, également peu soluble à froid, se précipite aussi partiellement en même temps que le sulfure d'antimoine. Ce précipité complexe a reçu le nom de *kermès*.

Le carbonate de potasse fondu avec le sulfure d'antimoine, puis traité par l'eau, donne beaucoup de kermès, l'eau d'où s'est déposé ce corps ne retenant que très peu d'antimoine en dissolution ; le carbonate de soude, au contraire, dans les mêmes circonstances, donne une masse qui, reprise par l'eau, ne donne que peu de kermès, presque tout l'antimoine se trouvant à l'état de sulfosel, qui reste dessous.

Le sulfure d'antimoine par voie humide est sans action sur les carbonates alcalino-terreux. Bouilli avec un lait de chaux, il est attaqué, tandis que les hydrates de baryte et de strontiane sont sans action (Terreil).

KERMÈS

Ce composé, utilisé depuis longtemps en médecine, était déjà préparé par Glauber en 1658. Léméry, en 1707, en indiqua un mode de préparation. Plus tard, deux moines, La Ligerie et Simon, vendirent au gouvernement français le secret de la préparation du kermès, qu'ils appelaient *pulvis carthusianorum*. Cluzel, en 1806, gagna le prix offert pour la meilleure méthode de préparation de ce produit.

Le kermès, préparé par les anciennes méthodes, contient un mélange, en proportions variables, de sulfure d'antimoine amorphe, d'oxyde et de sulfoantimonite d'antimoine. A cause de cela, c'est un remède incertain dans ses effets et peu employé maintenant, tandis qu'il y a un siècle c'était un remède des plus précieux. On le préparait autrefois en faisant bouillir du sulfure d'antimoine naturel, grossièrement pulvérisé, avec une solution d'un carbonate alcalin. La solution bouillante était décantée pour séparer le liquide du sulfure non dissous, puis soumise à un refroidissement lent ; le kermès se précipitait à l'état de poudre rouge brun.

Cluzel étudia avec le plus grand soin les divers modes de préparation du kermès, et détermina dans un important mémoire les conditions dans lesquelles il fallait se placer, pour obtenir à coup sûr, un produit d'éclat velouté et d'une belle couleur rouge, propriétés physiques qui passaient comme caractéristiques d'un kermès de bonne qualité.

Voici du reste quelques-unes des nombreuses méthodes proposées pour la préparation du kermès.

Méthode de Cluzel. — On dissout 128 parties de carbonate de soude cris-

allisé, (d'après Cluzel le carbonate de soude donne un produit d'une plus belle couleur que le carbonate de potasse) dans 10 fois son poids d'eau ; on fait bouillir cette solution de trente à cinquante minutes avec 6 parties de sulfure d'antimoine finement pulvérisé. La liqueur est filtrée bouillante, puis laissée refroidir lentement.

Le produit que l'on obtient ainsi est connu dans le commerce sous le nom de kermès Cluzel et est employé dans la médecine vétérinaire comme purgatif.

L'ancien Codex français indique :

6 grammes de sulfure d'antimoine porphyrisé;
126 grammes de carbonate de soude cristallisé;
1260 grammes d'eau.

on fait bouillir pendant une heure et quart.

D'après Méhu, cette longue durée de l'ébullition est inutile, un quart d'heure d'ébullition au plus donne un produit d'un plus bel aspect, et en quantité au moins égale. L'ébullition a d'autant moins besoin d'être de longue durée, que l'on emploie du sulfure d'antimoine en poudre plus fine. Quelques minutes suffisent quand le sulfure est réduit en poudre impalpable. Si les anciens chimistes ont tous recommandé une longue ébullition, cela tient à ce qu'ils employaient du sulfure d'antimoine grossièrement pulvérisé.

D'ailleurs, en employant les proportions du Codex, le sulfure n'est jamais complètement dissous, on peut en doubler la dose, sans augmenter le rendement en kermès.

Le kermès n'est pas d'autant plus beau, d'autant plus velouté, que le refroidissement de la liqueur mère a été plus lent. C'est le tamisage de ce produit, à travers un tissu serré, qui est la cause du beau velouté. Ce dernier augmente quand on regarde le kermès de plus en plus obliquement sur une feuille de papier. Il n'a d'ailleurs aucune valeur sérieuse.

Si l'on sépare le kermès déposé à différentes températures, d'après Méhu, jusqu'à 70 degrés on n'a aucun dépôt ; au-dessous de 70 degrés, la liqueur se trouble, brunit ; à 65 degrés, elle contient beaucoup de flocons ; à 60 degrés, le dépôt est devenu très abondant. En séparant le kermès déposé entre 70 et 35 degrés, on a un produit très riche en couleur, tirant sur le violet ; les produits qui se déposent au-dessous de 32 degrés sont incomparablement moins colorés et plus riches en oxyde d'antimoine.

D'après les prescriptions du nouveau Codex, il faut, en conservant les proportions anciennes, réduire à quinze minutes la durée de l'ébullition, séparer le kermès qui se dépose au-dessus de 35 degrés, et laisser le refroidissement libre, c'est-à-dire ne rien faire pour le ralentir.

D'après le Codex prussien, on prend 1 partie de sulfure d'antimoine, 12 parties de carbonate de soude, 120 parties d'eau. On fait bouillir pendant deux heures, en remplaçant l'eau évaporée ; on filtre la solution bouillante, le liquide étant recueilli dans un vase plein d'eau bouillante.

Le sulfure d'antimoine cristallisé se dissolvant lentement, même à l'ébullition, dans les solutions des carbonates alcalins, il est avantageux, d'après Liebig, de

le remplacer, pour la préparation du kermès, par du sulfure amorphe, dont la dissolution est beaucoup plus rapide.

Procédé de Liebig. — On dissout 2,7 parties de carbonate de soude cristallisé dans 102 parties d'eau, et l'on fait bouillir avec 1 partie de sulfure d'antimoine amorphe qui se dissout intégralement; par refroidissement, il se sépare du kermès. Comme le sulfure d'antimoine dissous se sépare presque entièrement par refroidissement, la solution filtrée, qui peut encore servir, est remise à bouillir avec une nouvelle partie de sulfure d'antimoine; par refroidissement, il se dépose encore du kermès; on renouvelle cette opération une troisième fois. Les trois précipités obtenus sont lavés séparément et soigneusement à l'eau froide, puis mélangés exactement et séchés à l'ombre à une douce température.

PROPRIÉTÉS DU KERMÈS

Le kermès obtenu par l'une des méthodes précédentes est une poudre rouge brun, composée principalement de sulfure d'antimoine amorphe. Elle contient en proportions variables de l'oxyde d'antimoine, de l'antimonite de soude et des traces du sulfosel alcalin (NaS,SbS^3).

L'oxyde d'antimoine, dont une partie est à l'état d'antimonite de soude, se trouve mélangé au kermès sous forme de petits cristaux octaédriques, incolores et transparents, comme le montre l'analyse microscopique. Ces cristaux, d'après Terreil, sont de l'antimonite de soude hydraté de formule $NaO,SbO^3,6HO$; ce sont des octaèdres dérivant d'un prisme à base carrée.

La proportion d'oxyde d'antimoine, contenue dans le kermès, est très variable et dépend de la méthode de préparation. Ainsi, dans le procédé de Liebig, le kermès qui se précipite de la solution de carbonate de soude dans la première opération, est presque exempt d'oxyde d'antimoine; la deuxième portion du précipité, qui provient de la deuxième ébullition, en contient davantage, la troisième encore plus.

D'après les analyses de Sonnenberg :

Le premier précipité	renferme	0,08	d'oxyde d'antimoine.
Le deuxième	—	0,33	—
Le troisième	—	0,43	—
Le quatrième	—	0,67	—

C'est pour ce motif qu'il faut mélanger intimement les différentes portions obtenues successivement.

La composition du kermès dépend aussi du soin avec lequel on fait les lavages.

Voici le résultat des analyses de Rose :

Kermès obtenu par ébullition du sulfure d'antimoine avec du carbonate de soude; dessiccation incomplète :

Sb..................	67,81
S....................	28,24
Na..................	1,33
HO..................	2,62

Kermès obtenu par ébullition avec du carbonate de potasse :

Sb..................	69,00
S....................	28,41
K....................	2,25

Kermès obtenu par ébullition avec une lessive de potasse, lavé incomplètement :

Sb..................	61,91
S....................	30,26
K....................	5,66
HO..................	2,17

Kermès obtenu dans la préparation précédente, mais lavé avec le plus grand soin à l'eau chaude :

Sb..................	67,08
S....................	29,44
K....................	3,48

Le kermès préparé par la méthode de Liebig contient environ 0,30 d'oxyde d'antimoine, ce qui correspond sensiblement à la composition

$$SbO^3,2SbS^3.$$

C'est ce qui a permis de le considérer comme une combinaison à proportions définies. Il se comporte sous l'action des réactifs comme le sulfure d'antimoine; ainsi, en se dissolvant dans une lessive de potasse, il laisse un résidu de safran d'antimoine, sous forme d'une poudre jaune.

Le kermès, comme nous l'avons vu, est, suivant sa préparation, un mélange en proportions variables d'oxyde et de sulfure d'antimoine, ce qui fait que, comme médicament, ses effets sont très incertains. Aussi, dans ces derniers temps, pour les usages médicaux, on a fait une distinction entre le kermès contenant de l'oxyde, et le kermès exempt d'oxyde. Ce dernier est le sulfure d'antimoine pur. Le premier se prépare par la méthode de Liebig, ou bien en mélangeant intimement du sulfure d'antimoine amorphe avec de l'oxyde pur et sec.

En résumé, pour obtenir un kermès ayant une composition constante et dont les effets soient, par conséquent, identiques, on doit opérer rigoureusement de la même manière.

PENTASULFURE D'ANTIMOINE

Le trisulfure d'antimoine se combine au soufre en présence des alcalis, soit par voie humide, soit par voie sèche. Il se forme un sulfure double renfermant un sulfure d'antimoine dont la composition répond à la formule SbS^5, et qu'on sépare en décomposant par les acides le sulfosel formé. Ce composé était connu autrefois sous le nom de soufre doré d'antimoine.

Pour le préparer, on laissait s'altérer à l'air une solution de foie d'antimoine; l'oxydation du sulfosel donnait un mélange de sulfoantimoniate, d'antimoniate et d'antimonite, qu'on décomposait par l'acide chlorhydrique, en ajoutant cet acide par petites quantités.

Le kermès se précipite le premier, puis un soufre doré rouge orangé, et enfin le véritable soufre doré d'antimoine qui, préparé de cette façon, s'appelait *sulfur auratum tertiæ præcipitationis*.

Plus tard, on prépara plus commodément une solution de sulfoantimoniate en faisant bouillir une lessive de soude ou de potasse avec du sulfure d'antimoine et du soufre, puis filtrant la solution.

Les proportions et les substances à employer pour la préparation de cette solution de sulfoantimoniate, varient suivant les auteurs.

Ainsi Westrumb fait bouillir avec une lessive alcaline, 1 partie de sulfure d'antimoine et 1 partie de soufre.

Mitscherlich prend 72 parties de sulfure d'antimoine, 13 parties de soufre, 48 parties de carbonate de soude sec, 52 parties de chaux vive.

Bucholz commence par fondre 6 parties de sulfure d'antimoine avec 16 parties de sulfate de potasse et 3 parties de charbon, puis fait bouillir le produit qui en résulte avec 1 partie de soufre et six fois son poids d'eau.

D'après Berzelius enfin, il est avantageux de fondre ensemble 30 parties de sulfure d'antimoine, 6 parties de soufre et 24 parties de carbonate de potasse, et de dissoudre dans l'eau le produit résultant.

Toutes ces solutions, décomposées par les acides, donnent du pentasulfure d'antimoine plus ou moins mélangé de kermès, comme le montre la couleur rougeâtre du produit.

Pour préparer le pentasulfure d'antimoine, on peut saturer par l'hydrogène sulfuré une solution de pentachlorure d'antimoine dans de l'eau acidulée par l'acide tartrique, mais dans ce cas le sulfure est toujours mélangé de soufre provenant de la réduction de l'acide sulfhydrique. Pour obtenir du pentasulfure d'antimoine pur, il faut préparer un sulfoantimoniate pur, et le décomposer par un acide pur. On prend ordinairement le sulfoantimoniate de soude ou sel de Schlippe ($SbS^5,3NaS + 18HO$), sel qu'il est facile d'obtenir cristallisé et pur, et l'acide sulfurique étendu. D'après Mohr, dans cette préparation, il n'est pas indifférent de verser l'acide dans la solution du sel, ou inversement, car les solutions de sulfoantimoniate dissolvent un peu de soufre; c'est pour ce motif qu'il faut verser la solution du sulfoantimoniate dans l'acide qui devra toujours être en excès. On doit faire une dissolution de 10 parties du sel de Schlippe

dans 60 parties d'eau, et la verser, en remuant constamment, dans une solution contenant 3,3 d'acide sulfurique bien pur pour 100 parties d'eau, en ayant soin de ne pas laisser le mélange s'échauffer. On laisse déposer le précipité, on le lave d'abord par décantation, puis sur un filtre, et on le dessèche à une douce température. Pour être certain d'enlever au produit tout l'acide qu'il peut retenir, il faut le laisser digérer pendant un ou deux jours avec une solution de 1 partie de carbonate de soude dans 20 parties d'eau, puis laver de nouveau avec soin.

Propriétés. — Poudre jaune orangé, amorphe, insoluble dans l'eau, complètement soluble dans les solutions alcalines. A l'abri de l'air, elle se dissout aussi sans laisser de résidu dans l'ammoniaque et les solutions des sulfures alcalins. Les carbonates de potasse et de soude dissolvent également le pentasulfure d'antimoine, ce que ne fait pas le carbonate d'ammoniaque.

Chauffé à l'abri de l'air, le pentasulfure d'antimoine perd du soufre et se transforme en trisulfure noir. Par ébullition avec de l'acide chlorhydrique, du soufre se sépare, il se forme de l'hydrogène sulfuré et du chlorure d'antimoine.

D'après Wittstein, tout le soufre ne serait pas précipité : il se formerait une certaine quantité de pentachlorure d'antimoine.

Le pentasulfure d'antimoine doit être une poudre jaune orangé, qui, broyée avec de l'eau, ne doit pas lui donner la réaction acide, ni lui céder des sels en proportion sensible. A une douce chaleur, il doit se dissoudre complètement dans l'ammoniaque; un résidu insoluble indique la présence, soit du kermès, soit de l'oxyde d'antimoine, soit enfin du soufre libre.

L'alcool étendu ne doit pas enlever d'oxyde d'antimoine.

Le sulfure de carbone et l'essence de térébenthine, mis à digérer avec le pentasulfure d'antimoine, lui enlèvent du soufre. On a voulu conclure de cette propriété que ce composé n'existait qu'en combinaison et pas à l'état libre, et que le soufre doré, par conséquent, n'est qu'un mélange de trisulfure d'antimoine et de soufre. Mais toutes les propriétés du pentasulfure d'antimoine sont en contradiction avec cette supposition.

De ce que le sulfure de carbone enlève du soufre au pentasulfure d'antimoine, il faut en conclure que le sulfure de carbone peut provoquer sa décomposition, ce qui s'explique en admettant que le pentasulfure ait, en présence de ce liquide, une tendance appréciable à se dissocier en soufre et trisulfure, sans qu'il soit besoin de supposer que l'on ait affaire à un mélange de soufre et de trisulfure. Si l'on se trouvait dans ce dernier cas, le sulfure de carbone et l'essence de térébenthine devraient enlever facilement et complètement les deux équivalents de soufre libre; c'est ce que croyait Mitscherlich, tandis qu'en réalité, comme l'a montré Rammelsberg, ces réactifs en enlèvent à peine 0,02, et encore l'action est lente. De plus, l'ammoniaque dissout complètement le pentasulfure d'antimoine, qui se comporte comme un composé unique, si l'on ne veut pas admettre, ce qui est peu probable, qu'en présence de l'ammoniaque, le trisulfure d'antimoine et le soufre se combinent pour donner le pentasulfure.

PENTASULFURE D'ANTIMOINE HYDRATÉ

On n'a pas établi d'une façon certaine (d'après Wittstein il est anhydre) si le précipité obtenu, en saturant par l'hydrogène sulfuré une solution alcoolique de pentachlorure d'antimoine, est du pentasulfure d'antimoine pur ou un hydrate.

SULFOANTIMONIATES

Le pentasulfure d'antimoine, comme le trisulfure, se combine aux sulfures métalliques pour donner des sulfosels dont la composition répond à la formule générale $3MS,SbS^5$.

C'est à Rammelsberg qu'on doit la connaissance des propriétés de la plupart de ces sels.

Les sulfoantimoniates des métaux alcalins et alcalino-terreux sont cristallisables, solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool ; les autres métaux ne donnent que des sulfosels insolubles.

On peut préparer les sulfosels solubles par voie humide ou par voie sèche.

Par voie humide, ils se produisent en dissolvant dans les sulfures alcalins un mélange de trisulfure d'antimoine et de soufre ; il est inutile d'ajouter du soufre lorsque l'on prend un polysulfure alcalin.

Par voie sèche, on les prépare en fondant ensemble les mêmes produits que précédemment. On peut remplacer les sulfures des métaux alcalins par un mélange du sulfate avec du charbon.

Les solutions de sulfoantimoniates se produisent aussi, comme nous l'avons vu, dans l'oxydation à l'air des solutions de foie d'antimoine.

Quand on fond du sulfure d'antimoine avec du carbonate de soude, il y a formation de sulfoantimoniate et d'antimoine métallique. La réaction peut s'exprimer ainsi :

$$5SbS^3 = 3SbS^5 + 2Sb.$$

Cette réaction est analogue à celle qui se passe lorsqu'on chauffe l'oxyde d'antimoine avec un alcali ; il y a formation d'antimoine métallique en même temps que d'antimoniate :

$$5SbO^3 = 3SbO^5 + 2Sb.$$

Propriétés. — Les sulfoantimoniates insolubles sont colorés en jaune, rouge brun ou noir. On les obtient par double décomposition, en ajoutant à la solution du sulfosel alcalin, la solution du sel métallique, mais en quantité telle, qu'il reste encore une partie du sulfosel alcalin non décomposé.

Si l'on renverse l'ordre du mélange, c'est-à-dire si l'on verse le sulfosel alca-

lin dans le sel métallique, il se produit une décomposition partielle du sulfosel, surtout si l'on opère à l'ébullition ; la solution devient acide et laisse déposer de l'acide antimonique mêlé à du sulfure métallique.

Les sulfoantimoniates dissous sont facilement décomposés par les acides, avec séparation de pentasulfure d'antimoine. L'acide carbonique de l'air produit lui-même lentement cette décomposition, en même temps que l'oxygène produit l'hyposulfite du métal.

Par ébullition avec une lessive de potasse, les sulfoantimoniates insolubles sont décomposés, le pentasulfure d'antimoine se dissout dans l'alcali, laissant comme résidu le sulfure du métal.

La fusion à l'abri de l'air ne décompose pas les sulfosels alcalins ; ceux des métaux lourds perdent du soufre et se transforment en sulfoantimonites.

SULFOANTIMONIATE DE POTASSE

On obtient une solution de ce sel en faisant bouillir pendant plusieurs heures un mélange formé par 20 parties d'eau, 6 de carbonate de potasse, 3 de chaux vive, 11 de sulfure d'antimoine et 1 de fleur de soufre, en remplaçant l'eau à mesure qu'elle s'évapore.

On peut encore obtenir cette solution en dissolvant dans l'eau du sulfure d'antimoine, qu'on a fondu soit avec du soufre et du sulfure de potassium, soit avec un mélange de sulfate de potasse et de charbon, mais cette dernière méthode donne un rendement peu satisfaisant (Rammelsberg).

Pour retirer le sulfoantimoniate de sa solution, il faut l'évaporer rapidement à l'abri de l'air, et l'en préserver encore pendant son refroidissement.

Le sel obtenu se présente en cristaux incolores ou jaunâtres, déliquescents.

COMBINAISON DU SULFOANTIMONIATE AVEC L'ANTIMONIATE DE POTASSE

Si l'on verse sur du sulfure d'antimoine une lessive concentrée de potasse, le sulfure perd immédiatement sa couleur en s'y dissolvant ; il se précipite en même temps une poudre blanche, difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique, se comportant du reste comme le biantimoniate de potasse. L'analyse donnant sensiblement 0,09 de potasse et 0,78 d'acide antimonique, on peut en conclure que ce sel est le biantimoniate $KO,HO,2SbO^5,5HO$.

Si maintenant nous concentrons à chaud la solution précédente, par refroidissement, il se dépose de longues aiguilles, qui se distinguent nettement des cristaux formés par le sulfoantimoniate de potasse. Ces aiguilles sont une combinaison de sulfoantimoniate et d'antimoniate de potasse. Leur composition, d'après Rammelsberg, répond à la formule $3KS,SbS^5 9HO + KO,HO,SbO^5$. Suivant Schiff, au contraire, ces cristaux ne renfermeraient que 8 équivalents d'eau.

Ce sel n'est pas déliquescent, mais cependant se décompose à l'air assez rapidement. L'eau froide le décompose partiellement, il blanchit, et, pendant qu'une

partie des cristaux reste sous forme d'une poudre blanche, l'autre partie se dissout. Les acides décomposent totalement ce sel; il se précipite un mélange d'acide antimonique et de pentasulfure d'antimoine.

SULFOANTIMONIATE DE SOUDE (sel de Schlippe) ($3NaS,SbS^5 + 18HO$)

Ce sel cristallise facilement et est facile à obtenir pur. Pour le préparer, on fait digérer ou bouillir une lessive de soude avec du soufre et du sulfure d'antimoine; la solution filtrée est évaporée à l'abri de l'air. Le sel cristallise par refroidissement.

Les proportions des substances à employer sont très différentes suivant les différents auteurs.

Mitscherlich conseille de prendre 65 parties de carbonate de soude cristallisé, 26 parties de chaux vive, 26 de sulfate d'antimoine, 6,5 de soufre.

Mohr indique 9 parties de carbonate de soude, 3 de chaux, 3 parties de sulfure d'antimoine et 1 partie de soufre.

Le Codex indique 36 parties de carbonate de soude, 12 de chaux, 24 de sulfure d'antimoine, 4 de soufre, ou encore 9 de carbonate, 2 de chaux, 4,5 de sulfure et 1,5 de soufre.

Par voie sèche on prépare ce sel en fondant 16 parties de sulfate de soude anhydre, 13 parties de sulfure d'antimoine et de 4 à 5 parties de charbon de bois; on fait bouillir le sel dissous dans l'eau avec 2,5 de soufre, on filtre pour séparer la partie insoluble et l'on fait cristalliser la portion filtrée.

Schlippe avait indiqué la méthode suivante de préparation. On fond 4 parties de sulfure d'antimoine avec 8 de sulfate de soude anhydre et 2 parties de charbon; la masse résultante est mise à bouillir avec de l'eau et une partie de soufre; on filtre et l'on fait cristalliser la solution filtrée.

Les cristaux obtenus par l'une quelconque de ces méthodes sont égouttés avec soin, lavés d'abord avec une lessive de soude très étendue, puis à l'eau pure; on sèche ensuite rapidement à une douce chaleur.

Schlippe donnait, comme représentant la composition de son sel, la formule $3NaS,SbS^5,20HO$.

D'après Rammelsberg, elle est $3NaS,SbS^5+18HO$.

Ces deux formules ne diffèrent que de deux équivalents d'eau; c'est une différence peu importante.

Propriétés. — Le sulfoantimoniate de soude se présente sous forme de gros cristaux tétraédriques, souvent incolores, quelquefois teintés en jaune; leur saveur est amère et métallique, leur réaction alcaline. Ils se dissolvent à 15 degrés dans 2,9 d'eau, l'alcool les précipite de cette solution. Chauffé à l'abri de l'air, le sel de Schlippe fond d'abord dans son eau de cristallisation, puis devient anhydre, et subit la fusion ignée au rouge naissant sans se décomposer.

A l'air humide, les cristaux du sel hydraté se recouvrent d'un enduit brun, ressemblant à du kermès, qui renferme du sulfure de sodium mélangé à du trisulfure et du pentasulfure d'antimoine. La solution de ce sel subit à l'air la

même décomposition. Il se forme en même temps un précipité ressemblant au kermès et de l'hyposulfite de soude. A cause de son altérabilité à l'air, le sel de Schlippe est conservé dans une solution alcoolique de soude.

Le sulfoantimoniate de soude forme, avec l'hyposulfite correspondant, un sel double, qu'on obtient dans la concentration des eaux mères du sel. Il se présente sous forme de pyramides à 6 faces, dont la composition répond à la formule

$$3\,NaS,SbS^5 + 2(NaO,S^2O^2) + 20\,H^2O^2,$$

ou peut-être à la formule peu différente

$$(3\,NaS,SbS^5,9\,H^2O^2) + 2\,(NaO,S^2O^2,5\,H^2O^2).$$

Lorsqu'on verse dans une solution d'émétique une solution de sulfoantimoniate de soude, il se précipite une poudre orangée qui contient l'oxyde et les deux sulfures d'antimoine, tandis qu'il reste en solution un tartrate double de potasse et de soude.

SULFOANTIMONIATE D'AMMONIAQUE

On obtient ce sel en solution, en dissolvant le pentasulfure d'antimoine dans le sulfure d'ammonium pur. Il y a un résidu blanc d'acide antimonique, quand le sulfure contient de l'ammoniaque libre. La solution jaune ainsi obtenue se décompose lorsqu'on la concentre, même à l'abri de l'air, ou lorsqu'on cherche à précipiter par l'alcool le sulfoantimoniate qu'elle renferme en dissolution.

SULFOANTIMONIATE DE BARYTE ($3\,BaS,SbS^5 + 6\,HO$)

Pour obtenir ce composé, on dissout du pentasulfure d'antimoine, récemment précipité, dans une solution de sulfure de baryum ; on concentre ensuite la solution ; on y ajoute de l'alcool, qui précipite le sel cherché. Il se présente sous la forme d'aiguilles groupées en étoiles, que l'air colore en brun, mais qui ne sont pas déliquescentes.

SULFOANTIMONIATE DE CHAUX

Ce sel n'est connu qu'en dissolution ; de sa solution dans l'eau, l'alcool ne précipite qu'un liquide huileux. On n'obtient pas davantage cette combinaison cristallisée en évaporant la solution. On connaît cependant une combinaison solide du pentasulfure d'antimoine avec un excès de chaux et de foie d'antimoine, qu'on désignait autrefois sous le nom de *calx antimonii cum sulphure Hoffmanni*, et qui, à la fin du dix-huitième siècle, était un remède très employé.

Pour préparer cette combinaison, on chauffe au rouge sombre, dans un creuset bien fermé, un mélange intime de 8 parties de sulfure d'antimoine, 4 parties de soufre et 16 parties de chaux vive; ou bien 8 parties de coquilles d'huîtres, une partie de sulfure d'antimoine,, 2 parties de soufre. On chauffe jusqu'à ce qu'en prélevant un échantillon de la matière contenue dans le creuset, il paraisse à froid entièrement jaune ou jaune brun. Après refroidissement complet du creuset, on enlève la croûte supérieure, qui est blanche, et l'on conserve la masse jaune ou brunâtre qui se trouve au-dessous, dans des flacons bien fermés. C'est la combinaison cherchée.

L'air humide décompose ce produit, en dégageant de l'hydrogène sulfuré. Il ne se dissout pas intégralement dans l'eau; la solution filtrée est incolore et renferme du pentasulfure d'antimoine, du sulfure de calcium; elle se comporte avec les acides et les autres corps comme les solutions des autres sulfoantimoniates.

SULFOANTIMONIATE DE STRONTIUM

Ce sel n'est pas connu à l'état cristallisé; sa solution se prépare comme celle du sel correspondant de chaux ou de baryte.

SULFOANTIMONIATE DE MAGNÉSIE

N'est connu qu'en dissolution. On prépare cette solution en traitant un mélange de magnésie et de pentasulfure d'antimoine en suspension dans l'eau par un courant d'hydrogène sulfuré. La solution jaune ainsi obtenue, se décompose soit par évaporation, soit par l'addition d'alcool, comme le sel ammoniacal correspondant.

SULFOANTIMONIATE DE MANGANÈSE

Lorsqu'on mélange deux solutions de sulfoantimoniate de soude et de sulfate de manganèse, il se forme au bout de quelque temps un précipité rouge brun, ne se décomposant pas par l'ébullition avec le liquide qui lui a donné naissance, mais que le lavage et la dessiccation altèrent notablement par suite de l'oxydation.

SULFOANTIMONIATE DE ZINC

Ce composé se précipite, sous forme d'une poudre de couleur orangée, quand on verse goutte à goutte une solution de sulfate de zinc dans une solution de sulfoantimoniate de soude. Il se dissout quand on élève la température de la solution. Séché, ce sel se présente sous forme d'une masse d'un brun rou-

geâtre, à cassure brillante, que l'acide azotique fumant décompose avec dégagement de lumière.

SULFOANTIMONIATE D'OXYDULE DE FER

Obtenu par double décomposition, c'est un précipité noir, très altérable, se décolorant déjà sur le filtre quand on veut le laver, par suite de son oxydation.

SULFOANTIMONIATE DE NICKEL ET DE COBALT

Ce sont des précipités de couleur noire, facilement oxydables, que l'acide chlorhydrique décompose.

SULFOANTIMONIATE DE CADMIUM

Précipité jaune orangé ; lorsqu'on emploie un excès de cadmium, le sel que l'on obtient est plus foncé, et par un long contact avec la solution devient rouge brun.

SULFOANTIMONIATE DE BISMUTH

Précipité brun foncé, difficile à obtenir exempt de sulfure de bismuth et de pentasulfure d'antimoine, à cause de l'acidité des solutions des sels de bismuth qu'il faut employer.

SULFOANTIMONIATE D'ÉTAIN

Préparé avec le protochlorure d'étain, il se présente sous forme d'une poudre jaune.

SULFOANTIMONIATE D'URANE

Poudre jaune quand elle est obtenue avec le chlorure d'urane, par double décomposition.

SULFOANTIMONIATE DE CUIVRE ($3CuS,SbS^5$)

On l'obtient, sous forme d'une poudre brun foncé, en précipitant une solution du sel de Schlippe par le sulfate de cuivre. Une solution de potasse agit sur ce

sel comme ceux d'argent et de plomb. Chauffé, ce composé perd du soufre; il semble rester un sulfoantimoniate de sous-sulfure de cuivre.

Lorsqu'on précipite le sel de soude par un excès de sulfate de cuivre, et que l'on fait bouillir la solution avec le précipité, ce dernier change de couleur et devient verdâtre; il renferme alors de l'oxyde de cuivre; sa composition pouvant se représenter sensiblement par la formule $3CuS,SbS^5 + 5CuO$.

SULFOANTIMONIATE DE PLOMB ($3PbS,SbS^5$)

On précipite un excès de solution de sulfoantimoniate de soude par l'acétate de plomb. Les solutions doivent être mélangées lentement afin que le précipité ne renferme pas un excès d'acétate.

Le sulfoantimoniate obtenu est une poudre brun foncé, qui, fondue à l'abri de l'air, perd du soufre, en donnant un sulfosel de formule $3PbS,SbS^3$; c'est la *boulangérite.* La solution de potasse agit de la même façon que sur le sel d'argent.

Si, au contraire, on verse le sulfoantimoniate de soude dans une solution d'acétate de plomb en excès, qu'on fasse bouillir avec son eau mère le précipité, il change de composition, et peut alors se représenter par la formule $3PbS, SbS^5 + 5PbO$ ou bien encore par $8PbS,SbO^5$.

SULFOANTIMONIATE D'OXYDULE DE MERCURE

S'obtient par double décomposition sous forme d'une poudre noire, quel que soit le sel pris en excès.

SULFOANTIMONIATE D'OXYDE DE MERCURE ($3HgS,SbS^5$)

En versant goutte à goutte une solution de sublimé corrosif dans une solution de sulfoantimoniate de soude, on obtient un précipité orangé foncé, devenant brun par dessiccation.

Lorsqu'on ajoute le sel de soude dans un grand excès de chlorure de mercure, on obtient au contraire un précipité blanc, qu'on obtient aussi par ébullition du sel orangé avec du chlorure de mercure.

Ce précipité blanc a une composition répondant sensiblement à la formule

$$3HgS,SbS^5 + 3HgCl + 3HgO.$$

Il n'est pas sensiblement attaqué par les acides étendus, sauf l'eau régale, qui le dissout facilement. Une solution de potasse colore immédiatement ce sel en noir, en même temps qu'il se sépare du sulfure de mercure.

SULFOANTIMONIATE D'ARGENT ($3AgS,SbS^5$)

Obtenu par précipitation d'une solution d'azotate d'argent, c'est une poudre noire absolument insoluble dans l'eau. Elle est décomposée à chaud par une lessive de potasse; le sulfure d'antimoine s'y dissout en colorant la solution en jaune; le sulfure d'argent reste comme résidu. Fondu à l'abri de l'air, le sulfoantimoniate d'argent perd du soufre en donnant une masse noirâtre, dont la poussière est rouge, et dont la composition répond à la formule $3AgS,SbS^3$; c'est de l'*argent rouge*.

Si l'azotate d'argent est en excès et qu'on fasse bouillir le précipité avec son eau mère, on obtient un composé dont la formule est $3AgS,SbS^5 + 5AgO$, et dont la composition est analogue à celle du sel de plomb correspondant.

OXYSULFURES D'ANTIMOINE

On trouve dans la nature un oxysulfure (kermésite) dont la composition répond sensiblement à la formule $2SbS^3,SbO^3$.

La kermésite a été reproduite par de Sénarmont en chauffant, en tubes scellés, du bicarbonate de soude, du sulfure de sodium et de l'oxyde d'antimoine; Becquerel l'obtint également en opérant par voie électrolytique (?).

On connaît aussi d'autres oxysulfures. Ils se produisent :

1° Dans le grillage imparfait du sulfure d'antimoine : on obtient ainsi une poudre grise renfermant plus ou moins d'oyde; cette matière, fondue dans un creuset, donne, en se refroidissant, une masse vitreuse connue sous le nom de verre d'antimoine, et dont la composition est variable; elle renferme, en général, 1 partie de sulfure pour 8 d'oxyde, ainsi que de la silice enlevée au creuset.

2° Par fusion de l'oxyde avec le sulfure d'antimoine : si l'on fond 3 parties d'oxyde d'antimoine avec 1 de sulfure, on obtient un oxysulfure que l'on désigne sous le nom de safran d'antimoine ou *crocus metallorum*.

Le plus important des oxysulfures d'antimoine est celui que l'on connaît sous le nom de *cinabre* ou *vermillon d'antimoine*.

On obtient cet oxysulfure en traitant le chlorure d'antimoine par l'hyposulfite de soude, comme Himly l'indiqua en 1842. Sa couleur dépend des circonstances dans lesquelles on fait la précipitation. A froid, une solution faiblement acide de chlorure d'antimoine, versée en excès dans l'hyposulfite, donne un précipité brun tirant sur le noir; si, au contraire, l'hyposulfite est en excès, on a un précipité de couleur vermillon. Pour avoir un produit d'une belle couleur, on met dans une capsule 1 partie de chlorure d'antimoine de densité 1,35, on y ajoute une dissolution d'hyposulfite de soude (31/2 parties de sel, 3 d'eau), puis on chauffe lentement jusqu'à ce que la précipitation soit terminée. On verse sur le filtre, on laisse bien égoutter, et on lave avec de l'eau acidulée par l'acide acétique.

Si l'on faisait bouillir la liqueur, on n'obtiendrait qu'un produit d'une couleur analogue au kermès.

Fabrication industrielle du vermillon. — On commence par griller le sulfure d'antimoine, puis l'on dissout l'oxyde résultant dans l'acide chlorhydrique. L'acide sulfureux qui provient du grillage sert à la préparation de l'hyposulfite de chaux. Pour cela, on le fait réagir sous l'influence de l'eau sur du sulfure de calcium dans un appareil particulier.

Cet appareil se compose d'une grande caisse en bois, munie d'une roue à palettes faisant fonction d'agitateur, et remplie d'eau tenant en suspension le sulfure de calcium. L'acide sulfureux réagissant sur le sulfure, donne de l'hyposulfite de chaux ; l'on continue à faire arriver le courant gazeux, jusqu'à ce que la liqueur soit devenue légèrement acide. On la laisse couler dans une grande cuve, où elle se clarifie en laissant déposer les impuretés. La liqueur surnageante est une solution étendue d'hyposulfite de chaux. On l'amène dans une autre cuve munie d'un serpentin, par lequel on peut faire arriver de la vapeur d'eau pour élever la température de la liqueur.

La cuve étant remplie aux 5/6es de la solution d'hyposulfite, on y verse à froid le chlorure d'antimoine, tant que le précipité d'oxychlorure qui se forme continue à redissoudre. On obtient ainsi une solution incolore, parfaitement limpide, qui doit toujours renfermer un excès d'hyposulfite de chaux. On fait alors arriver un courant de vapeur d'eau et on élève graduellement la température jusque vers 50 ou 60 degrés en agitant continuellement; on voit bientôt la liqueur se troubler, devenir jaune, puis jaune orangé, orangée, puis rouge. Il faut arrêter le courant de vapeur d'eau avant que la nuance orangée ait entièrement disparu, car une température trop élevée, ou une température modérée maintenue trop longtemps, ferait virer la teinte au cramoisi, puis au brun et enfin au brun noirâtre. On couvre alors la cuve, qui exhale une forte odeur d'acide sulfureux. Le vermillon d'antimoine s'étant déposé, on soutire la liqueur claire, et on la fait couler dans la première cuve, où l'on ajoute du sulfure de calcium jusqu'à l'apparition d'un précipité noir permanent de sulfure de fer. On régénère ainsi l'hyposulfite de chaux. La liqueur doit être tout à fait neutre, et il faut éviter qu'elle ne renferme un excès de sulfure de calcium. Après avoir laissé déposer les matières insolubles, on fait servir de nouveau l'hyposulfite ainsi régénéré.

Le vermillon d'antimoine déposé au fond de la cuve est recueilli sur un filtre, puis délayé de nouveau dans beaucoup d'eau, et lavé par décantation ; on le filtre une deuxième fois et après avoir laisser bien égoutter, on le sèche à une douce température. C'est une couleur inaltérable à l'air, à la lumière, à l'hydrogène sulfuré et aux acides faibles. Les acides concentrés minéraux, les alcalis surtout la détruisent. C'est une couleur qui couvre bien et se mélange parfaitement avec la céruse.

SÉLÉNIURES D'ANTIMOINE

L'antimoine forme avec le sélénium deux combinaisons, analogues par leur compositions aux combinaisons sulfurées correspondantes :

Le protoséléniure d'antimoine $SbSe^3$;

Le perséléniure d'antimoine $SbSe^5$.

PROTOSÉLÉNIURE D'ANTIMOINE ($SbSe^3$)

Ce composé s'obtient par fusion de parties égales d'antimoine et de sélénium; la combinaison a lieu avec un dégagement de chaleur assez considérable pour porter la masse à l'incandescence. On obtient ainsi un culot gris de plomb, d'aspect métallique, de texture cristalline, qui pulvérisé donne une poudre noire, d'après Berzelius et Hofacker.

On obtient cette même combinaison, sous forme d'une poudre noire soyeuse, en précipitant une solution d'émétique par un courant d'hydrogène sélénié. Chauffée, cette poudre devient grise ; au rouge, elle fond, et donne par refroidissement une masse cristallisée. Chauffée dans l'hydrogène, le protoséléniure d'antimoine ne perd qu'une partie de son sélénium (Ueselman).

Dans l'air, il brûle en donnant un mélange d'oxyde d'antimoine et d'acide sélénieux.

PERSÉLÉNIURE D'ANTIMOINE ($SbSe^5$)

L'étude de cette combinaison est due à Hofacker.

Pour préparer ce composé, on fait bouillir le séléniure d'antimoine avec du sélénium dans une solution alcaline, et l'on décompose cette solution, bien purgée d'air, par une solution chaude d'acide chlorhydrique, en ayant bien soin d'opérer à l'abri de l'air. Le perséléniure d'antimoine se précipite sous forme d'une poudre brune. Ce composé est encore moins stable que le sulfure correspondant; chauffé, il se transforme en protoséléniure avec perte de sélénium.

Le perséléniure d'antimoine forme avec les séléniures métalliques des sels doubles tout à fait analogues aux sulfoantimoniates.

SÉLÉNIOANTIMONIATE DE SOUDE ($3NaSe, SbSe^5, 9HO$)

Ce sel est analogue au sel de Schlippe. Pour l'obtenir, on commence par fondre ensemble 4 parties de carbonate de soude sec, 3 parties de sélénium, 6 parties de séléniure d'antimoine, et 1 partie de charbon. La matière est pulvérisée, puis bouillie avec de l'eau à l'abri de l'air. On évapore la solution fil-

trée jusqu'à ce qu'il se produise sur le bord du vase un anneau cristallisé. On laisse refroidir, puis l'on traite la solution par l'alcool concentré. Au bout de quelque temps, le sel se sépare en cristaux transparents tétraédriques, de couleur rouge orangé. Ces cristaux sont solubles dans le double de leur poids d'eau, mais insolubles dans l'alcool. A l'air, le sel s'oxyde et devient rouge foncé; les acides en séparent du pentaséléniure d'antimoine, mélangé à du sélénium libre. Une solution du sel précédent, précipite les sels de cadmium en rouge brun, les sels de zinc en rouge, les sels des autres métaux en brun foncé ou en noir.

D'après Hofacker, on peut préparer un sulfoantimoniate de soude dans lequel 1/4 du soufre est remplacé par du sélénium. Ce composé, de formule $3NaS,Sb(S^3Se^2)9HO$, s'obtient en faisant bouillir le sel de Schlippe avec du sélénium, puis en évaporant à l'abri de l'air la solution filtrée. Il se présente sous la forme de cristaux tétraédriques jaunes.

TELLURURES D'ANTIMOINE

Par fusion de l'antimoine avec le tellure, il se forme des tellurures. Suivant la proportion de ce dernier corps, il se forme des composés d'aspect métallique, dont l'un $SbTe^2$ possède une couleur gris de fer, l'autre $SbTe^3$, une couleur blanc d'étain.

ANALYSE DES COMPOSÉS RENFERMANT DE L'ANTIMOINE

ANALYSE QUALITATIVE

Propriétés des sels d'antimoine. — Les sels d'antimoine sont pour la plupart décomposés au rouge. Les sels haloïdes se volatilisent facilement sans décomposition, à l'exception du fluorure. Les sels solubles rougissent le tournesol; additionnés de beaucoup d'eau, ils donnent un sel basique insoluble et des dissolutions acides contenant de l'oxyde d'antimoine, excepté cependant le fluorure qui est soluble sans décomposition. Ainsi l'eau, dans la dissolution du chlorure d'antimoine dans l'acide chlorhydrique, donne un précipité blanc (poudre d'Algaroth). Les acides tartrique, mucique, saccharique, les phénols, les tartrates alcalins dissolvant facilement ce précipité, en empêcheront la précipitation si on les ajoute avant de verser l'eau.

L'action dissolvante de l'acide tartrique distingue l'oxychlorure d'antimoine de l'oxychlorure de bismuth, qui se forme dans les mêmes circonstances.

L'*hydrogène sulfuré* précipite incomplètement l'oxyde d'antimoine de ses dissolutions neutres; il ne le précipite pas, ou du moins pas entièrement, des dissolutions alcalines; mais, si les liquides sont acides, et si l'acide libre (acide minéral) n'est pas en trop grande quantité, l'antimoine est complètement

précipité à l'état de protosulfure d'antimoine SbS^3, que la potasse, les sulfures alcalins et surtout les polysulfures dissolvent facilement; l'ammoniaque l'attaque peu (différence avec le sulfure d'arsenic). Le sulfure d'antimoine n'est pas dissous par les acides étendus et le bisulfite de potasse. L'acide chlorhydrique concentré bouillant l'attaque avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Le *sulfhydrate d'ammoniaque* précipite du sulfure d'antimoine rouge orangé, qui se dissout facilement dans un excès du réactif, surtout si celui-ci contient un excès de soufre.

La *potasse*, la *soude*, l'*ammoniaque* et les *carbonates alcalins* donnent dans le protochlorure d'antimoine ou dans les sels simples, un précipité blanc volumineux d'oxyde d'antimoine. Dans les dissolutions d'émétique ou des composés analogues, la précipitation est moins complète, et n'a lieu souvent qu'après quelque temps. Le précipité est très soluble dans un excès de potasse ou de soude, mais non dans l'ammoniaque.

Si l'on ajoute de l'azotate d'argent à une dissolution d'oxyde d'antimoine dans une lessive de potasse ou de soude, il se forme en même temps que le précipité brun gris d'oxyde d'argent, un composé noir. De l'ammoniaque versée en excès dissout l'oxyde, sans attaquer ce produit. D'après Pillitz, ce précipité noir serait un mélange d'argent et d'antimoine métalliques.

Cette réaction, extrêmement sensible, peut servir à démontrer la présence de l'oxyde d'antimoine à côté de l'acide antimonique.

RÉACTIONS DES SELS D'ACIDE ANTIMONIQUE

Ils sont pour la plupart décomposés au rouge. L'eau agit sur eux comme sur les sels correspondants d'oxyde.

L'*hydrogène sulfuré* dans la solution chlorhydrique, précipite un mélange de persulfure d'antimoine SbS^5, de protosulfure SbS^3 et de soufre.

La solution de fluorure d'antimoine fait exception, l'hydrogène sulfuré donnant à froid un précipité à peine perceptible, même lorsqu'on le fait agir pendant quelques heures.

Le *sulfhydrate d'ammoniaque*, la *potasse*, la *soude* agissent comme sur les sels d'oxyde d'antimoine.

Pour montrer la présence de l'acide antimonique en présence d'un excès d'oxyde, on dissout le mélange dans l'acide chlorhydrique (exempt de chlore), et on fait bouillir avec de l'iodure de potassium (exempt d'acide iodique). Lorsqu'il y a de l'acide antimonique, il y a réduction de l'iodure de potassium et dépôt d'iode.

RÉACTIONS DES SELS D'ANTIMOINE

Le zinc métallique fait déposer de l'antimoine métallique en poudre noire, de toutes les solutions d'antimoine, pourvu qu'elles ne renferment pas d'acide azotique libre.

Si l'on verse quelques gouttes d'une dissolution d'un sel d'antimoine, contenant un peu d'acide chlorhydrique, dans une petite capsule de platine, et qu'on place dans le liquide un petit morceau de zinc, il se dépose de l'antimoine en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène, mélangé d'un peu d'hydrogène antimonié. La partie du platine en contact avec le liquide se colore par suite de cette réduction en brun ou en noir, même avec des liquides très étendus.

L'acide chlorhydrique à froid n'enlève pas la tache, que l'acide azotique fait disparaître à chaud.

Si dans un flacon d'où se dégage de l'hydrogène par l'action de l'acide sulfurique étendu sur du zinc pur, on ajoute une dissolution d'oxyde d'antimoine, le zinc n'est plus oxydé par l'hydrogène de l'eau, mais encore par celui de l'oxyde d'antimoine. Il se dépose de l'antimoine métallique dont une partie, au moment de sa mise en liberté, s'unit à l'hydrogène pour former de l'hydrogène antimonié.

En faisant l'opération dans un flacon tubulé, en fermant la tubulure avec un bouchon traversé par un tube recourbé à angle droit dont la branche horizontale, étirée en pointe, ne présente qu'une étroite ouverture, l'hydrogène enflammé à sa sortie brûle; la flamme est colorée en vert bleuâtre, par suite de la combustion de l'hydrogène antimonié. On voit en même temps s'élever une fumée blanche d'oxyde d'antimoine qui se dépose facilement sur les corps froids. Si l'on écrase la flamme avec une soucoupe de porcelaine, il se dépose sur ce corps de l'antimoine métallique excessivement divisé, qui forme des taches noires presque dépourvues d'éclat.

Si l'on chauffe au rouge en son milieu le tube par lequel le gaz se dégage, la couleur vert bleuâtre de la flamme diminue en même temps des deux côtés de la partie chauffée; il se forme dans ce tube de verre un miroir métallique d'antimoine.

L'arsenic dans les mêmes circonstances donne des taches analogues. Il faut donc distinguer celles données par l'antimoine de celles formées par l'arsenic.

Si les taches sont disposées sur une capsule de porcelaine, on les traite par une dissolution de chlorure de soude (mélange d'hypochlorite de soude et de chlorure de sodium, qu'on obtient en traitant le chlorure de chaux par un léger excès de carbonate de soude et filtrant). Si elles se dissolvent de suite, on a de l'arsenic; si elles ne ne disparaissent pas, ou seulement au bout d'un temps très long, on a de l'antimoine.

Si l'on a un dépôt miroitant dans le tube abducteur, on y fait passer un courant très lent d'hydrogène sulfuré gazeux et sec, et l'on chauffe modérément le tube : l'antimoine se transforme en sulfure d'antimoine plus ou moins jaune orangé et presque noir, s'il est en couche épaisse. Si maintenant on conduit dans le même tube un courant d'acide chlorhydrique gazeux et sec, le sulfure d'antimoine disparaît tout d'un coup, s'il forme une couche mince, au bout de quelque temps, si le dépôt est épais. Le sulfure d'antimoine est en effet facilement décomposé par l'acide chlorhydrique gazeux, et le protochlorure formé se volatilise. En faisant arriver le courant gazeux dans un peu d'eau, on peut y reconnaître facilement l'antimoine.

Le sulfure d'arsenic reste inaltéré dans ces circonstances.

On peut encore oxyder l'enduit métallique par de l'acide nitrique, évaporer à sec, puis reprendre par de l'eau contenant un peu d'azotate d'argent; l'antimoine donnera dans ces circonstance un précipité jaune pâle d'antimoniate d'argent, l'arsenic, un précipité rouge-brique tout à fait caractéristique d'arséniate d'argent.

SÉPARATION DE L'ANTIMOINE DES AUTRES MÉTAUX

Dans la dissolution acidulée par l'acide chlorhydrique (et contenant un peu d'acide tartrique), on fait passer en excès un courant d'hydrogène sulfuré; on sépare par filtration les sulfures précipités et on lave ce mélange avec soin. Ce précipité, qui peut renfermer tous les sulfures insolubles dans les acides, est mis à digérer avec un excès de sulfhydrate d'ammoniaque. La solution filtrée peut renfermer à l'état de sulfosels les sulfures des métaux suivants : *or, platine, étain, arsenic, antimoine.*

Nous allons indiquer comment l'on peut procéder pour séparer l'antimoine de ces divers métaux, puis en effectuer le dosage.

SÉPARATION DU PLATINE ET DE L'OR

On chauffe le mélange des sulfures dans un courant de chlore; l'or et le platine restent dans la nacelle, les autres métaux se volatilisent à l'état de chlorures. On condense les vapeurs dans un peu d'eau.

On obtient ainsi une solution contenant les métaux du mélange, à l'exception de l'or et du platine, qui restent dans la nacelle.

SÉPARATION DE L'ANTIMOINE D'AVEC L'ÉTAIN ET L'ARSENIC

Si ces corps sont à l'état métallique, on les réduit en poudre fine, on en met un poids connu dans une capsule en porcelaine, et on oxyde l'alliage en ajoutant peu à peu de l'acide azotique de densité 1,4. On dessèche la masse au bain-marie, on la jette dans un creuset en argent, dans lequel on fait tomber les parcelles adhérentes à la capsule, avec un peu de lessive de soude, on évapore à siccité; on ajoute huit fois le poids de soude hydratée solide, et on maintient longtemps le tout en fusion. On traite la masse refroidie par l'eau bouillante jusqu'à ce que le résidu se présente comme une poudre fine; on étend un peu avec de l'eau, et on ajoute assez d'alcool de densité 0,83 pour que le volume de l'alcool soit à celui de l'eau comme 1 : 3. Après avoir laissé reposer pendant vingt-quatre heures, en agitant de temps en temps, on filtre, on lave le vase avec de l'alcool aqueux (1 vol. d'alcool, 5 vol. d'eau), puis on lave le précipité sur le filtre d'abord avec de l'alcool étendu (2 vol. d'eau, 1 vol. d'alcool), puis avec un mélange à volumes égaux, enfin avec un mélange formé par 1 volume d'eau, 3 volumes d'alcool.

A tous ces liquides alcooliques servant au lavage, on a ajouté quelques gouttes d'une solution de carbonate de soude. Il faut laver jusqu'à ce qu'une portion du liquide filtré, acidulée par l'acide chlorhydrique, ne soit plus colorée par l'hydrogène sulfuré.

On sépare l'antimoniate de soude du filtre; on dissout dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide tartrique, avec lequel on a d'abord lavé le filtre; on précipite l'antimoine par l'hydrogène sulfuré (Rose).

SÉPARATION DE L'ARSENIC D'AVEC L'ANTIMOINE ET L'ÉTAIN

D'après Bunsen, lorsqu'on fait digérer le sulfure d'arsenic récemment précipité avec de l'acide sulfureux et du sulfite de potasse, le précipité se dissout. Si l'on fait bouillir, le liquide se trouble par suite d'un dépôt de soufre qui disparaît en grande partie par une ébullition prolongée. Après avoir chassé l'acide sulfureux, le liquide contient de l'arsénite et de l'hyposulfite de potasse :

$$2\,AsS^3 + 8\,KO,2SO^2 = 2\,KO,AsO^3 + 6\,KO,S^2O^2 + 3\,S + 7\,SO^2.$$

Les sulfures d'antimoine et d'étain ne produisent pas cette réaction. On peut donc facilement les séparer du sulfure d'arsenic. La dissolution des trois sulfures dans le sulfite de potasse est étendue de façon à occuper environ 300 centimètres. On y ajoute un grand excès, environ 1 litre d'une solution aqueuse saturée d'acide sulfureux; on fait digérer quelque temps au bain-marie le liquide avec le précipité, puis on fait bouillir jusqu'à ce qu'on ait chassé tout l'acide sulfureux, environ les 2/3 de l'eau, et que le soufre mis en liberté ait disparu, ce qui arrive au bout d'environ une heure et demie d'ébullition; les sulfures d'antimoine et d'étain qui restent, ne contiennent plus d'arsenic, qui se trouve tout entier dans le liquide filtré, d'où l'on peut le précipiter par l'hydrogène sulfuré.

SÉPARATION DE L'ÉTAIN D'AVEC L'ARSENIC ET L'ANTIMOINE

La méthode repose sur les faits suivants :

Le bisulfure d'étain récemment précipité, encore humide, se dissout complètement, quand on le fait bouillir assez longtemps avec de l'eau et un excès d'acide oxalique; dans ces conditions, l'étain n'est pas précipité par l'hydrogène sulfuré dans une solution chaude contenant un excès d'acide oxalique.

Le sulfure d'arsenic est à peine attaqué par une solution bouillante d'acide oxalique; le sulfure d'antimoine précipité s'y dissout, au contraire, abondamment, mais l'hydrogène sulfuré précipite de cette dissolution tout l'arsenic et tout l'antimoine.

D'après cela, Clarke recommande d'ajouter à la dissolution des trois métaux, dans laquelle l'étain doit être peroxydé, assez d'acide oxalique pour qu'il y en ait environ 20 grammes pour 1 gramme d'étain; la liqueur doit être assez con-

centrée pour que l'acide oxalique cristallise par refroidissement. Alors, faisant bouillir la solution, on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pendant vingt minutes, et on abandonne encore, pendant une demi-heure, dans un lieu chaud, puis on filtre.

Tout l'arsenic et tout l'antimoine, complètement ou presque complètement débarrassés de sulfure d'étain, sont précipités, et tout le sulfure d'étain est dans la liqueur. Pour enlever au mélange de ces deux sulfures les traces de sulfure d'étain qu'ils pourraient contenir, on redissout le précipité dans un sulfure alcalin; on ajoute un excès d'acide oxalique, et on fait bouillir de nouveau en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré.

SÉPARATION DE L'ARSENIC D'AVEC L'ANTIMOINE

On oxyde les métaux ou leurs sulfures avec de l'eau régale ou avec l'acide chlorhydrique et le chlorate de potasse. On ajoute de l'acide tartrique, beaucoup de chlorhydrate d'ammoniaque, puis un excès d'ammoniaque (Il ne doit pas par là se produire de précipité; s'il y en avait un, c'est que la quantité de sel ammoniac ou d'acide tartrique ne serait pas suffisante). On précipite l'acide arsénique par une solution ammoniaco-magnésienne. On filtre et l'on dose l'antimoine dans la liqueur.

SÉPARATION DE L'ÉTAIN D'AVEC L'ANTIMOINE

D'après Gay-Lussac, on peut analyser un mélange d'étain et d'antimoine de la façon suivante :

On chauffe avec de l'acide chlorhydrique une portion pesée de l'alliage finement pulvérisé (ou de toute autre combinaison). On ajoute du chlorate de potasse par petites portions jusqu'à dissolution, puis l'on partage le liquide en deux parts égales *a* et *b*. Dans *a* on précipite les deux métaux avec une baguette de zinc; on les lave rapidement avec de l'eau chaude additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique, puis avec de l'alcool, enfin avec de l'éther; on sèche à 100 degrés et on les pèse. On chauffe *b* additionné d'acide chlorhydrique avec une baguette d'étain. Dans cette opération, l'antimoine se dépose sous forme d'une poudre noire, et le bichlorure d'étain est réduit à l'état de protochlorure. Avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, on enlève l'antimoine attaché à la baguette d'étain; on le rassemble sur un filtre taré, on le sèche et on le pèse. Comme, suivant les expériences de Clasen, l'antimoine métallique précipité se dissout sensiblement dans l'acide chlorhydrique froid ou chaud à différents degrés de concentration, il est difficile d'éviter une perte d'antimoine.

La méthode de Gay-Lussac a été perfectionnée par Tookey, Clasen et Attfield; on doit opérer de la manière suivante. Dans la dissolution chlorhydrique additionnée, s'il le faut, de quelques gouttes d'acide azotique ou d'un peu de chlorate de potasse, et portée à l'ébullition, on met tant qu'il s'en dissout du fer aussi pur que possible (se dissolvant sans résidu ou presque sans résidu dans l'acide

chlorhydrique). L'antimoine est précipité et l'étain est ramené à l'état de protochlorure. Quand tout l'antimoine est précipité et que tout le fer paraît dissous, on ajoute encore un peu d'acide chlorhydrique, on laisse déposer, on décante le liquide, et on s'assure que le fer n'y précipite plus rien. On est ainsi certain qu'il n'y a plus de fer non dissous, ni d'antimoine en dissolution. On lave l'antimoine d'abord avec de l'eau un peu acide, puis avec de l'alcool qu'on chasse à la fin avec de l'éther. Avant de peser, on sèche à 100 degrés.

DOSAGE DE L'ANTIMOINE

L'antimoine se pèse, soit à l'état de sulfure, soit à l'état d'antimoniate d'oxyde d'antimoine : parfois, dans les séparations, on le pèse à l'état métallique. On peut aussi faire usage de liqueurs titrées.

PRÉCIPITATION A L'ÉTAT DE SULFURE D'ANTIMOINE

A la dissolution d'antimoine, on ajoute un peu d'acide chlorhydrique, si elle n'en contient pas déjà, puis de l'acide tartrique, et l'on étend d'eau si cela est nécessaire. On verse la dissolution dans un ballon fermé avec un bouchon percé de deux trous. Dans l'un, on fait passer un tube de verre qui plonge presque jusqu'au fond du ballon, et se recourbe au dehors en angle droit; dans le second, on fixe un tube recourbé deux fois à angle drott, dont l'une des branches, plus courte, ne fait que dépasser un peu le bouchon dans le col du ballon, et l'autre plonge un peu dans de l'eau contenue dans un verre. Si la quantité d'acide chlorhydrique libre n'est pas trop grande, et surtout s'il n'y a pas d'acide azotique, ce qui est le cas général, on fait passer de l'hydrogène sulfuré jusqu'à refus, puis on chauffe jusqu'à l'ébullition, que l'on maintient pendant quelque temps sans cesser de faire passer le courant d'hydrogène sulfuré. Le précipité, dans ces conditions, est plus dense : on le recueille sans interruption sur un filtre taré; on lave complètement et très rapidement avec de l'eau chaude additionnée d'hydrogène sulfuré; on sèche à 100 degrés et l'on pèse. Ce précipité pesé renferme toujours un peu d'eau; il peut contenir un peu de soufre, ce qui arrive, lorsque avec le protochlorure d'antimoine il y a déjà du perchlorure, car, dans ce cas, la précipitation est toujours précédée par la réduction de ce composé par l'hydrogène sulfuré, réduction qui produit un dépôt de soufre. On pèse la plus grande partie du précipité dans une petite nacelle en porcelaine, qu'on introduit ensuite dans un tube de verre suffisamment large de 2 décimètres de long environ; on fait passer lentement un courant d'acide carbonique sec, et l'on chauffe le précipité jusqu'à ce que sa couleur soit devenue noire. On laisse refroidir dans un courant d'acide carbonique; on pèse. On obtient ainsi la quantité de sulfure anhydre renfermé dans cette portion du précipité, et l'on calcule pour le tout.

Dosage a l'état d'antimoniate d'oxyde d'antimoine

Si l'on a de l'oxyde d'antimoine ou l'un de ses sels, dont l'acide est volatil ou facilement décomposable, on le chauffe avec de l'acide azotique; on évapore à sec; on calcine ensuite longtemps au rouge jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de perte de poids. On peut sans crainte faire l'opération dans un creuset de platine. Dans le cas contraire, on précipite l'antimoine à l'état de sulfure, qu'on transforme ensuite en antimoniate d'oxyde, en suivant l'une ou l'autre de ces deux manières indiquées par Bunsen.

1° On traite le sulfure desséché préalablement, humecté avec de l'acide azotique de densité 1,42 par huit à dix fois son poids d'acide azotique fumant dans un creuset de porcelaine muni d'un couvercle concave, et on laisse l'acide se vaporiser lentement au bain-marie. Le soufre se sépare d'abord à l'état de poudre fine, mais il s'oxyde lentement et complètement pendant l'évaporation. La masse blanche qui reste dans le creuset est un mélange d'acide antimonique et d'acide sulfurique, qui se transforme sans perte en antimoniate d'oxyde par la calcination au rouge. Si le précipité à oxyder est mêlé à un grand excès de soufre, on enlève d'abord celui-ci en lavant avec du sulfure de carbone.

2° On mélange le sulfure d'antimoine avec de trente à cinquante fois son poids de bioxyde de mercure, et l'on chauffe graduellement le mélange dans un creuset de porcelaine ouvert. Aussitôt que l'oxydation commence, ce qu'on reconnaît au dégagement subit des vapeurs grisâtres de mercure, on modère la température; quand le dégagement de vapeurs se ralentit, on chauffe un peu plus en évitant que la flamme réductrice ne vienne en contact avec le contenu du creuset. On chasse les dernières traces d'oxyde avec le chalumeau à gaz, et l'on pèse l'antimoniate qui reste sous forme d'une poudre blanche et dure.

DOSAGE PAR LIQUEURS TITRÉES

L'action de l'acide chlorhydrique, bouillant sur le trisulfure ou le pentasulfure d'antimoine, donne toujours 3 équiv. d'hydrogène sulfuré pour 1 équiv. d'antimoine. Si donc on détermine la quantité d'hydrogène sulfuré qui se dégage, on pourra en conclure celle de l'antimoine; c'est le principe de la méthode indiquée par Schneider.

Pour l'appliquer, on précipite l'antimoine à l'état de sulfure; on le recueille sur un filtre. On lave, puis on introduit le tout dans un petit ballon; on y verse de l'acide chlorhydrique et l'on fait bouillir. L'hydrogène sulfuré est recueilli dans un volume déterminé d'une dissolution d'arsénite de soude titrée, à laquelle on a ajouté un peu d'acide chlorhydrique.

Lorsque l'acide sulfhydrique cesse de se dégager, on enlève le tube, on verse la solution dans un vase gradué, et on l'amène au moyen des eaux de lavage de la cornue à occuper un volume déterminé. On filtre à travers un filtre sec, et on dose l'acide arsénieux restant dans la liqueur.

Après avoir ajouté à une solution d'iode, du bicarbonate de soude, on peut en conclure l'hydrogène sulfuré dégagé, et par conséquent le poids de l'antimoine.

La grandeur du petit ballon doit être en rapport avec la quantité de sulfure.

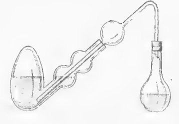


Fig. 12.

Jusqu'à 0,4 de sulfure, on prend un ballon de 100 centimètres cubes; de 0,4 à 1,30 de sulfure, on prend un ballon de 200 centimètres cubes.

Le ballon doit être sphérique, le col assez étroit, long et cylindrique.

On dispose l'appareil comme le montre la figure 12.

DOSAGE PAR LE PERMANGANATE DE POTASSE

Ce procédé ne s'applique qu'à une dissolution chlorhydrique d'oxyde d'antimoine. On ajoute, jusqu'à coloration rouge permanente, la dissolution de caméléon contenant environ 1,5 de permanganate cristallisé par litre. La réaction finale est nette, et la transformation de l'oxyde en acide antimonique se fait régulièrement, quel que soit le degré de concentration, pourvu que la solution renferme 1/6 au moins, 1/3 au plus de son volume d'acide chlorhydrique de densité 1,12.

L'acide tartrique n'empêche pas la réaction, du moins s'il se trouve avec l'oxyde d'antimoine dans la proportion où ces substances entrent dans l'émétique.

On peut fixer le titre de la solution de permanganate, soit avec une solution titrée d'acide oxalique, soit avec une solution titrée d'émétique.

BIBLIOGRAPHIE

ABESSER. — *Répert.*, IX, 274.
AKERMANN. — Sur le vermillon d'antimoine. *Bull. de chimie pure*, V, 12. — *Journ. für prakt. Chem.*, LXXXVI.
ANTHON. — *Répert.*, LIX, 240.
ARFVEDSON. — *Ann. de Poggend.*, I, 24.
ARONHEIM. — Réponse à une réclamation de priorité concernant l'action des chlorures métalliques sur les carbures. *Berichte der chem. Ges.*, XII, 1160.
ATTERBERG. — Sur les ferrocyanures. *Berichte der chem. Ges.*, IX, 855. — *Bull. de la Soc. chim.*, XXIV, 357.
ARTUS. — *Journ. für prakt. Chem.*, XXVII, 381.
— *Journ. für prakt. Chem.*, VIII, 127.
BAUDRIMONT. — Recherches sur les chlorures et les bromures de phosphore. *Ann. de chim et de phys.* [4], II, 5.
— Action du chlorure de phosphore sur quelques sulfures métalliques. *Bull. de chim. pure*, IV, 389. — *Comptes rendus*, LV, 277.
— Précipitation du chlorure d'antimoine par l'eau. *Comptes rendus*, XLII, 863.
BAUER. — Action de l'acide sulfurique sur les alliages de plomb. *Berichte der Chem. Ges.*, VIII, 210.
BECQUEREL. — Mémoire sur les pouvoirs thermo-électriques des corps et sur les piles thermo-électriques. *Ann. de chim. et de phys.* [4], VIII, 389.
— Mémoire sur les sulfures, iodures et bromures métalliques. *Ann. de chim. et de phys.* [2], XLII, 225.
BENSCH. — *Ann. chim. pharm.*, LXIII, 273.
BERLÉ. — Sur les stibamyles. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLV, 372. — (*Journ. für prakt. chem.*, LXV, 385.
BERNHARDI. — *Br. Arch.*, XXI, 4.
BERTHIER. — Sur l'essai et le traitement du sulfure d'antimoine. *Ann. de chim. et de phys.* [2], XXV, 379.
— Sur quelques séparations opérées au moyen de l'acide sulfureux ou des sulfites alcalins. *Ann. de chim. et de phys.* [3], VII, 74.
— De l'action de la litharge sur les sulfures métalliques. *Ann. de chim. et de phys.* [2], XXXIX, 244.
— Haidingérite, minerai d'antimoine d'espèce nouvelle. *Ann. de chim. et de phys.* [2], XXXV, 351.
— *Ann. de chim. et de phys.*, XXII, 239.
BERTRAND. — Action des chlorures de titane d'étain et d'antimoine sur l'acide acétique hydraté et anhydre. *Bull. Soc. chim.*, XXXIII, 252.
— Recherches sur la production des dépôts électro-chimiques. *Bull. Soc. chim.*, XXVII, 382. — *Comptes rendus*, LXXXIII, 854.
BERTRAND et FINOT. — Action du pentachlorure d'antimoine sur le sulfure de carbone. *Bull Soc. chim.*, XXXIV, 201.
BERZELIUS. — Suite du mémoire sur les affinités des oxydes d'antimoine. *Ann. de chim. et de phys.*, [1], LXXXVI, 225. — *Journ. de Schweiger*, VI, 144.
— Sur l'équivalent de l'antimoine. *Journ. de Schweiger*, XXII, 69; VI, 144. — *Ann. de Poggend.*, VIII, 25.
— Sur quelques antimoniates. *Journ. de Schweiger*, VI, 144.
— Sur le kermès minéral. *Journ. de Schweiger*, IV, 58; XXXIV, 70. — *Ann. de Poggend.*, XX, 364.
— Sur le sulfure d'antimoine de Faraday. *Ann. de Poggend.*, XXXVII, 163.
— Sur le kermès minéral. *Ann. de chim. et de phys.*, XX, 225.
— Sur les sulfures métalliques. *Ann. de Poggend.*, VIII, 411; VII, 1, 137.
— Recherches sur les fluorures. *Ann. de Poggend.*, I, 1, 169.
BLUM et DELFFS. — *Journ. für prack. chem.*, XL, 135.
BONGARTZ. — Sur l'équivalent de l'antimoine. *Berichte*, XVI, 1642.
BONSDORFF. — Nouvelles recherches sur la composition de l'argent antimonié sulfuré. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], XIX, 5.

Bonsdorff et Mitscherlich. — *Ann. de Poggend.*, XV, 453.
Böttger. — Sur une substance métallique obtenue par l'électrolyse du chlorure d'antimoine. *Ann. de Poggend.*, CIV, 292; XCVII, 333. — *Bull. de chimie pure*, I, 56.
— Préparation de vermillon d'antimoine d'un beau rouge cramoisi. *Bull. de chim. appl.*, I, 20.
Bourson. — Note sur l'oxyde d'antimoine. *Ann. de chim. et de phys.* [2], LXX, 109.
Brandes. — *N. Br. Arch.*, XXI, 156; XIV, 135; XVII, 283; XXI, 319.
— *Schweiger*, LXII, 201.
— *Répert.*, LI, 437; XI, 289.
Breithaupt. — Détermination cristallographique de l'allemontite. *Ann. de Poggend.*, LI, 512. — De l'antimoine. *Journ. de Schweiger*, LII, 169.
Brett. — *Phil. Mag. J.*, X, 97; XXI, 405.
Brigel. — Sur les impuretés du plomb, leur influence sur les propriétés du métal. *Berichte*, VI, 191.
Brunner. — Préparation de l'antimoniate de potasse. *Bull. de chim. appl.*, III, 243.
Bucholz. — *Taschenbuch* (1806), 18.
Buchner. — *Répert.*, XLIV, 246; XIII, 202; LVIII, 267; LXIII, 250; LXVI, 168.
Buchner et Herberger. — *Répert.*, XXXVIII, 381.
Buckton. — Sur les stibéthyles et les stibméthyles. *Bull. de chim. pure*, II, 405. — *Chemical News*, juin 1860, n° 27.
Buff. — Mémoire sur l'électrolyse des combinaisons de degré supérieur. *Ann. de chim. et de phys.* [3], LIX, 120. — *Ann. de Liebig.*, CX, 257.
Bunsen. — Méthodes pour distinguer et pour séparer l'arsenic de l'antimoine et de l'étain. *Ann. de chim. et de phys.* [3], LIV, 91. — *Ann. de Liebig*, CVI, 1.
Cahours. — Recherches sur les radicaux organométalliques. *Bull. Soc. chim. pure*, I, 499.
Campbell (Dugald). — Présence de l'arsenic et de l'antimoine dans le sable des sources et des rivières. *Bull. de chim. appl.*, II, 370. — *Chemical News*, ann. 1860, 218.
Capitaine. — *Journ. für prack. chem.*, XVIII, 449.
— *Journ. de pharm.*, XXV, 516.
Carnelly et Williams. — Déterminations de points d'ébullition. *Berichte*, XII, 1360.
Cavezzali. — Observations sur le kermès minéral. *Ann. de chim. et de phys.* [1], XLII, 77.
Chapman. — Caractérisation de l'antimoine sublimé au chalumeau. *Bull. Soc. chim.*, IV, 361. — *Chemical News*, XII, 511.
Chaudet. — Notes concernant quelques expériences relatives à l'action de l'acide chlohydrique sur les alliages d'étain et d'antimoine. *Ann. de chim. et de phys.* [2], III, 376.
— Des phénomènes que présentent quelques métaux lorsqu'on les soumet à la coupellation, soit qu'ils soient seuls ou alliés entre eux. *Ann. de chim. et de phys.* [2], XII, 342.
Clarke. — Séparation de l'étain d'avec l'antimoine. *Berichte*, III, 45. — *Bull. Soc. chim.*, XIII, 508.
Clarke et Stallo. — Constitution des tartrates d'antimoine. *Berichte*, XIII, 1787.
Clasen. — Dosage de l'étain et de l'antimoine. *Bull. Soc. chim.*, II, 418. — *Journ. für prakt. Chem.*, XCII, 477.
— Analyse des sulfures. *Berichte*, XVI, 1069.
Classen et von Reiss. — Séparations et dosages électrolytiques. *Berichte*, XIV, 1622.
Clausnizer. — Sur l'action de quelques composés organiques sur les chlorures de titane, d'antimoine, d'étain et de silicium. *Berichte*, II, 2011.
Clermont. — Sur l'action des sels ammoniacaux sur quelques sulfures métalliques. *Bull. Soc. chim.*, 5. — *Berichte*, XII, 2092.
Cloez. — Note sur le chlorosulfure d'antimoine. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXX, 374.
Cluzel. — Mémoire sur le kermès. *Ann. de chim. et de phys.* [1], LXIII, 122.
Cobenzl. — Étude sur la séparation du tungstène de l'antimoine, l'arsenic, le fer, et analyse d'une pseudométéorite. *Berichte*, XIV, 1417. — *Monatshefte für Chemie*, II, 259.
Cooke. — Sur une perturbation apparente de la loi des proportions définies observées dans les composés de zinc et d'antimoine. *Chemical News*, I, 239. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], LX, 382. — *Bull de chim. pure*, III, 1.
— Remarques sur le poids atomique de l'antimoine. *Berichte*, XII, 2123; XIV, 951.
— Combinaisons halogènes et poids atomique de l'antimoine. — *Bull. Soc. chim.*, XXX, 337. — *Berichte*, II, 255.
— Oxydation des solutions chlorhydriques de chlorure d'antimoine. *Chemical News*, XLIV, 221.
Cumenge. — *Ann. des mines*, 4e série, XX, 81.
Daubrawa. — Sur les hydrates et sur l'oxychlorure antimoniques. *Bull. de la Soc. chim.*, XXIX, 118. — *Ann. de Liebig*, CLXXXVI, 110.
Daubrée. — Sur la présence de l'arsenic et de l'antimoine dans l'eau de mer. *Comptes rendus*, XXXII, 827.

DEBRAY. — Sur le dimorphisme des acides arsénieux et antimonieux. *Bull. de la Soc. chim.*, II, 9. — *Comptes rendus*, LVIII, 1209.
DEHERAIN. — *Comptes rendus*, LII, 734.
DEMARÇAY. — Sur l'emploi des sels insolubles comme moyen de séparation dans l'analyse chimique. *Ann. de chim. et de phys.* [2], LVI.
DEXTER. — Sur les sulfates d'antimoine. *Bull. de la Soc. chim.*, II, 228. — *Zeitschrifft für anal. Chem.*, IV, 586.
— Sur le poids atomique de l'antimoine. *Ann. Pogg.*, C, 563.
DITTE. — Recherches sur la décomposition de quelques sels par l'eau. *Comptes rendus*, LXXXIX, 956.
— Sur les spectres de métalloïdes des familles du soufre, du chlore, de l'azote. *Bull. de la Soc. chim.*, XVI, 229. — *Comptes rendus*, LXXIII, 738.
DONATH. — Séparation des combinaisons de l'arsenic et de l'antimoine. *Berichte*, XIII, 441. *Zeilschrifft für anal. Chem.*, XIX, 23.
DRAGENDORFF. — *Zeitsch. für anal. Chem.*, V, 200.
DUFLOS. — Sur la précipitation du sulfure d'antimoine par l'hydrogène sulfuré. *Journ. de Schweiger*, VII, 269.
— *Br. arch.*, XXXIX, 94; XXXI, 95; XXXVI, 277; XXXVIII, 158; LX,353; LXII, 301.
— *Kastner arch.*, XIX, 56.
DUMAS. — Mémoire sur les équivalents des corps simples. *Ann. phys. chim.* [3], LV, 129.
— *Ann. phys. et chim.* (2), XXXI, 435.
DUMAS et PIRIA. — Cinquième mémoire sur les types chimiques. *Ann. phys. chim.* [3], VI, 353.
DUPASQUIER. — *Comptes rendus*, XIV, 514.
ELSNER. — Séparation de l'étain d'avec l'antimoine. *Journ. für prakt. Chem.*, XXXV, 313; XX, 71.
VAN DER ESPT. — *Arch. de pharm.* (2), CXVII, 115.
FABRONI. — Mémoire sur la préparation du kermès minéral par le tartre. *Ann. chim. phys.* [2], XXV, 7.
FARADAY. — Décompositions électro-chimiques. *Ann. Pogg.*, XXXIII, 306.
FIELD. — Sur l'influence que le sulfure d'arsenic exerce sur la solubilité du sulfure d'antimoine dans l'acide chlorhydrique. *Bull. chim. appl.*, III, 143.
FIGUIER. — Sur l'antimoniate de potasse. *Journ. de pharm.*, février 1839.
FILHOL. — Recherches sur le pouvoir décolorant du charbon et de plusieurs autres corps. *Ann. de phys. et chim.* [3], XXXV, 206.
FISCHER. — Précipitation des métaux les uns par les autres par voie humide. *Ann. Pogg.*, IX 255; VIII, 488.
— Séparation et dosage de l'arsenic. *Berichte*, XIII, 1778.
FIZEAU. — Mémoire sur la dilatation des corps solides par la chaleur. *Ann. Poggend.*, CXXXVIII, 26; CXXVIII, 564. — *Ann. phys. chim.* [4], VIII, 335. — *Comptes rendus*, LXVIII, 1125; LXII, 1101 et 1133.
FLAJOLOT. — Sur des combinaisons cristallisées d'oxyde de plomb et d'oxyde d'antimoine de la province de Constantine. *Comptes rendus*, LXXI, 237. — *Bull. Soc. chim.*, XIV, 375.
FLEURY. — Méthode propre à la formation des émétiques et autres tartrates solubles. *Comptes rendus*, LXVII, 957. — *Bull. Soc. chim.*, XII, 52.
FLUCKIGER. — Sur le fluorure d'antimoine. — *Ann. de phys. et de chim.* [3], XXXIX, 495, — *Ann. de Pogg.*, LXXXVII, 245.
FOURNET. — Aperçus sur la composition du weissgultigerz clair de la mine de Himmelsfarth en Saxe. *Ann. phys. chim.* [2], LXII, 242.
— Mémoire sur la vaporisation du plomb, de ses alliages et combinaisons. *Ann. phys. chim.* [2], LV, 412.
FREDERKING. — *N. Br. Arch.*, XXVIII, 64.
FREMY. — Recherches sur les hydrates. *Ann. phys. chim.* [3], XXIII, 385. — *Comptes rendus*, XVI, 187.
— Recherches sur les acides métalliques. *Journal für prakt. Chem.*, XXXIV, 298. — *Ann. phys. chim.* [3], XII, 457.
FUCHS. — Sur le sulfure d'antimoine amorphe. *Ann. Pogg.*, XXXI, 577.
GAROT. — *Journ. für prack. Chem.*, XXIX, 83.
GAY-LUSSAC. — Sur la séparation de l'antimoine d'avec l'étain. *Ann. de phys. et chim.* [2], XLVI, 222.
— Sur la propriété qu'a le tartrate acide de potasse de dissoudre un grand nombre d'oxydes. *Ann. phys. chim.* [2], III, 281.
— Sur le kermès. *Ann. phys. chim.* [2], XLII, 87.

Geiger. — *Répert.*, IX, 251.
Geiger et Hess. — *Ann. de Liebig*, VII, 19.
Geiger et Reimann. — *Magaz. pharm.*, XVII, 136.
Gerichten. — Notice sur les combinaisons sulfurées du sélénium. *Berichte*, VII, 26.
Geuther. — Sur la composition de l'hydrate antimonique. *Bullet.*, XVII, 207. — *Journ. für prakt. Chem.*, IV, 438.
Gibbs. — Sur des acides inorganiques complexes. *Berichte*, X, 1384.
Gmelin. — Sur les alliages de plomb et d'antimoine. *Ann. phys. et chim.* [1], VIII, 319.
Gobel. — *Journ. für prach. Chem.*, VI, 388.
— *Br. arch.*, II, 216.
Godefroy. — Réactions et nouveaux sels du cœsium et du rubidium. *Berichte*, VIII, 70. — *Bull. Soc. chim.*, XXIV, 133.
— Trichlorure d'antimoine, réactif des sels de cœsium. *Berichte*, VII, 375.
Gore. — Sur l'antimoine explosif. *Ann. Pogg.*, XCV, 173. — *Philos. Magazine*, 1855, IX, 73.
Gottling. — *Taschenbuch*, 1780, 96.
Graham. — Sur l'antimoine explosif. *Berichte*, II, 609.
Gramp. — Sur quelques propriétés des sels haloïdes. *Berichte*, VII, 1721.
Groth. — Sur l'isodimorphie des acides arsénieux et antimonieux. *Ann. Pogg.*, CXXXVII, 414.
Guntz. — Chaleur de formation du fluorure d'antimoine. *Comptes rendus*, XCVIII, 301.
— Chaleur de formation du chlorure et des oxychlorures d'antimoine. *Comptes rendus*, XCVIII, 512.
Guyard. — Du dosage direct du manganèse, de l'antimoine, de l'uranium, par la méthode des volumes et de quelques composés de ces métaux. *Bull. Soc. chim.*, I, 89.
Hagen. — Détermination des indices de réfraction et des densités de quelques combinaisons halogènes liquides. *Bull. Soc. chim.*, X, 355. — *Ann. de Pogg.*, CXXXI, 117.
Haidinger. — *Ann. de Pogg.*, XI, 178.
Harding. — Préparation et application de l'acide bromhydrique (dosage de l'antimoine dans le plomb). *Berichte*, XIV, 2085.
Hassenfratz. — Extrait d'un rapport sur les moyens employés pour retirer l'antimoine de ses mines. *Ann. phys. chim.* [1], XXXI, 125.
Heffter. — Sur quelques antimoniates. *Ann. Pogg.*, LXXXVI, 418.
Henry. — Notice sur la préparation du régule martial et du lilium de Paracelse du codex de Paris. *Ann. phys. chim.* [1], LXXXIII, 316.
— Sur le kermès minéral. *Journal de pharm.*, XIV, 545.
Henry et Garot. — *Journ. de Schweiger*, XLIII, 53.
— *Journ. de pharm.*, X, 511.
Himmelman. — *Ann. Zeitschrift für anal.*, VII, 477.
— *Ann. de Liebig*, CVII, 6.
Hofacker. — Sur quelques composés du sélénium, *Ann. de Liebig*, CVII, p. 6.
Hofmann. — Emploi du perchlorure d'antimoine pour la préparation des composés chlorés. *Ann. phys. chim.* [3], LXI, 222. — *Quarterly Journ. of the Chem. Soc.*, XIII, 62.
— Oxyde d'antimoine sulfuré. *Ann. phys. chim.* [1], XXIII, 78.
— Séparation de l'arsenic et de l'antimoine. *Bulletin chimie pure*, III, 60; *Ann. de Liebig*, CXV, 286.
— Action du perchlorure d'antimoine sur le sulfure de carbone. *Ann. de Liebig*, CXV, 266. — *Bull. de chim. pure*, III, 53.
Houzeau. — Dosage volumétrique de l'arsenic et de l'antimoine. *Comptes rendus*, LXXV, 1823. — *Ann. phys. chim.* [5], I, 374. — *Bull. Soc. chim.*, XIX, 252.
Humpert. — *Chemical centralblatt* (1865), 863.
Husson. — *Journ. für prack. Chem.*, CVI, 314.
Mac Ivor. — Sur une préparation du triiodure d'antimoine. *Chemical News*, XXIX, 255. — *Berichte*, VIII, 1466. — *Bull. Soc. chim.*, XXII, 360.
— Sur la décomposition des trichlorures d'antimoine et de bismuth. *Bull. Soc. chim.*, XXV, 553. — *Chemical News*, XXXII, 229.
— Notice provisoire sur un composé d'antimoine. *Berichte*, VI, 1362.
Jacquelain. — Étude comparée de l'arsenic et de l'antimoine. *Ann. phys. chim.* [3], IX, 472.
— Mémoire sur quelques combinaisons du bismuth. *Ann. phys. chim.* [2], LXVI, 113.
— *Comptes rendus*, XVI, 31.
Jahn. — *N. Br. Arch.*, XXII, 43.
Jones. — Sur l'hydrogène antimonié. *Berichte*, IX, 508.
Jonhston. — *Journ. für prack. Chem.*, VI, 55.
Jussieu. — Étude sur les alliages de plomb et d'antimoine et particulièrement sur les liqua-

tions et les sursaturations qu'ils présentent. *Ann. phys. chim.* [5], XVIII, 138. — *Berichte*, XII, 2085.

Kammerer. — Notice sur le point de solidification du pentachlorure d'antimoine. *Berichte*, VIII, 507. — *Bull. Soc. chim.*, XXIII, 365.

Kessler. — Sur le poids atomique de l'antimoine. *Bull. Soc. chim.*, XXXIII, 170. — *Berichte*, XII, 1044.

— Sur les poids atomiques du chrome, de l'arsenic, de l'antimoine. *Ann. de Poggend.*, CXIII, 134; XCV, 204. — *Bull. de chimie pure*, IV, 4.

— Sur l'action de l'acide chromique et de l'acide permanganique sur les oxydes inférieurs du fer, de l'arsenic et de l'antimoine. *Bull. Soc. chim.*, I, 22. — *Ann. de Poggend.*, CXVIII, 17; CXV, 204.

— Sur le tartrate d'antimoine et de strontiane. *Ann. Poggen.*, LXXV, 410.

Kircher. — *Ann. de Liebig*, XXXI, 341.

Klaproth. — Analyse sur la partie constituante de la mine d'argent rouge. *Ann. phys. chim.* [1], XVIII, 81.

— Lettre à M. Vogel sur une nouvelle variété de mine d'antimoine. *Ann. phys. chim.* [1], LXXXV, 65.

Klein. — *Ann. de Liebig*, LXXIV, 85.

Knopp et Pierre. — Sur les poids spécifiques des liquides. *Berichte*, IX, 509.

Kœne. — Action du zinc ou du fer sur la solution d'acide sulfureux. *Ann. Pogg.*, LXIII, 245.

Köhler. — Action du pentachlorure d'antimoine sur le trichlorure de phosphore. *Berichte*, XIII, 875.

— Actions de quelques chlorures sur des composés organiques. *Berichte*, XIII, 1626.

Konig. — *Journ. für prack. Chem.*, LIX, p. 465.

Kopp. — Recherches sur les densités, les dilatations et les points d'ébullition de quelques liquides. *Ann. de Pogg.* LXXXVI, 156. — *Ann. phys. chim.* [3], XLVII, 412. — *Ann. de Liebig*, XCIV, 257; XCV, 307.

— Mémoire sur la dilatation de quelques corps par la chaleur. *Ann. phys. chim.* [3], XXXIV, 338. — *Ann. de Liebig*, LXXXI.

— Considérations sur le volume atomique, l'isomorphisme et le poids spécifique. *Ann. phys. chim.* [2], LXXV, 406.

— Fabrication du sulfure rouge ou vermillon d'antimoine. *Bull. chim. appl.*, I, 256.

Landgreebe. — *Journ. de Schweiger*, LIII, 469.

Landolt. — Nouvelles recherches sur le stibmethylium. *Ann. phys. chim.* [3], XXXVII, 60.

— Sur le stibméthyle et ses combinaisons. *Ann. phys. chim.* [3] XXXIV, 225. — *Ann. de Liebig*, XXXIV, 91. — *Jour. für prack. Chem.*, LXXXIV, 328. — *Bull. chimie pure*, IV, 270.

Lassaigne. — *Journ. de chim. médic.*, XVI, 638; XVII, 440.

Lenfsen. — Sur quelques sels de protoxyde d'étain. *Ann. Liebig*, CXIV, 113.

Levol. — Nouveaux modes d'essai du plomb et de l'antimoine sulfurés. *Ann. phys. chim.* [3], XLVI, 472.

— Méthode de séparation quantitative de l'étain d'avec l'antimoine. *Ann. phys. chim.* [3], XIII, p. 125.

— Procédés de dosage et de reconnaissance des mélanges de proto et perchlorure d'antimoine. *Ann. phys. chim.* [3], I, 504.

— Observation sur les phénomènes qui accompagnent la précipitation d'un métal à l'état métallique par un autre en présence d'un troisième métal n'exerçant pas d'action chimique et sur les circonstances qui peuvent modifier les résultats. *Ann. phys. chim.* [2], LXV, 285.

— Sur le dosage de l'arsenic dans les métaux usuels et dans leurs alliages à l'aide d'une nouvelle méthode. *Ann. phys. chim.* [3], XVI, 493.

Liebig. — Sur les produits d'oxydation de l'alcool. *Ann. Pogg.*, XXXVI, 275.

— Sur le kermès minéral. *Ann. Liebig*, VII, 1. — *Ann. Pogg.*, III, 45.

— *Ann. de Liebig*, XIX, 24; XXII, 58.

— Sur le sulfoantimoniate de potasse. *Handwörterbuch der Chem.*, I, 433.

Lindner. — Préparation de l'oxyde d'antimoine. *Bull. Soc. chim.*, XII, 455. — *Zeitschrift für ann. Chem.*, V, 442.

Lœssner. — De l'action du pentachlorure d'antimoine sur quelques combinaisons organiques. *Bull. Soc. chim.*, XXVII, 115. — *Journ. für prack. Chem.*, XIII, 418.

Lœwig. — Sur le stibmethylium. *Ann. de phys. et chim.* (3), XLIV, 373.

— *Journ. für prack. Chem.*, LXIV, 415.

Lœwig et Schweizer. — Sur le stibméthyle, un nouveau radical renfermant de l'antimoine. *Ann. phys. chim.* [3], XXXIV, 91. — *Ann. de Liebig*, LXXV, 315. — *Pogg.*, LXXX, 338.

Malaguti. — Analyse d'un oxychlorure d'antimoine cristallisé. *Ann. de chim. et de phys.* [2], LIX, 220.

Marchand. — *Journ. für prack. Chem.*, XXXIV, 381.

Marchand et Scherer. — *Journ. für prakt. Chem.*, XXVII, 207.

Marignac. — Sur quelques fluosels de l'antimoine et de l'arsenic. *Ann. de chim. et de phys.* (4), X, 371. — *Bull. Soc. chim.*, VIII, 323.

Martenson. — Combinaisons de l'émétique avec les azotates. *Bull. Soc. chim.*, XII, 471; *Zeitschr. für ann. Chem.*, V, 444.

Martius. — *Kastner Arch.*, XXIV, 253.

Marx. — Distinction de l'arsenic d'avec l'antimoine. *Ann. de Poggend.*, XLIII, 390.

— *Journ. de Schweiger*, LVIII, 464; LIX, 211.

Masson. — Etudes de photométrie électrique. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXI, 295.

Mathiessen. — Sur la dilatation des métaux par la chaleur. *Ann. de Poggend.*, CXXX, 50.

— Sur les alliages. *Ann. de Poggend.*, CX, 21.

Mathieu Plessy. — *Pharm. Centralblatt* (1855), 905.

Meismer et Hankel. — *Journ. für prack. Chem.*, XXV, 243.

Merz et Weith. — Action de la chaleur sur une solution de chlorure d'antimoine. *Berichte*, XIII, 210.

Meunier. — Sur quelques réactions des sulfures. *Berichte*, X, 896.

Meyer (Victor et Charles). — Densités de vapeur de quelques combinaisons inorganiques. *Berichte*, XII, 1282. — *Bull. Soc. chim.*, XXXIII, 112.

— *Ann. de Liebig*, LXVI, 238.

Michaelis. — Action du trichlorure de phosphore sur quelques anhydrides et chlorures. *Bull. Soc. chim.*, XVII, 205. — *Journ. für prakt. Chem.*, IV, 449.

Millon. — De l'action des médicaments sur l'économie animale, permanence de l'antimoine dans les organes vivants. — *Ann. de chim. et de phys.* [3], XIX, 138.

Mitscherlich. — Poids spécifiques des substances gazeuses. *Ann. de Poggend.*, XXIX, 217.

— Sur la forme cristalline et la composition chimique des corps. *Ann. de Poggend.*, XLIX, 401.

— *Journ. für prakt. Chem.*, XIX, 455.

Monier. — Détermination de quelques principes immédiats à l'aide de l'hypermanganate de potasse. *Ann. de chim. et de phys.* [3], LVI, 288.

Monnet. — Sur les mines de plomb antimonié et sur leur fonte en grand. *Ann. phys. et chim.* (1), IV, 169.

Muller. — Action de l'hydrogène sulfuré, du sulfure de carbone et de l'acide chlorhydrique sur quelques sels oxygénés à une température élevée. *Bull. de la Soc. chim.*, IV, 446. — *Ann. de Poggend.*, CXXVII, 404.

Musculus. — *Journ. de pharm.*, XXII, 241.

Neumann. — Remarques sur les chaleurs spécifiques. *Ann. Pogg.*, CXXVI, 123.

Nicklès. — Sur les relations d'isomorphisme qui existent entre le bismuth et l'antimoine. *Bull. chim. pure.*, III, 87. — *Journ. de pharm.*, XXXVIII, 155.

— Sur les bromures et iodures définis de bismuth, d'antimoine et d'arsenic. *Bull. de chim. pure*, I, 366. — *Comptes rendus*, XLVIII, 837.

— Sur les combinaisons éthyliques des bromures de bismuth, d'antimoine et d'arsenic. *Ann. phys. chim.* [3], LXII, 230. — *Bull. de chim. pure*, III, 189.

Nilson. — Sur la valence des oxydes des terres rares. *Berichte*, VIII, 655.

Odling. — Sur les sulfantimonites. *Manual of Chemie.*

Otto. — *Ann. de Liebig*, XXVI, 88.

Pagenstecher. — *Répertoire*, XIV, 112, 217.

Pape. — Sur les chaleurs spécifiques des sulfates anhydres et hydratés. *Ann. Pogg.*, CXX, 579.

Pasteur. — Nouvelles recherches sur les relations qui peuvent exister entre la forme cristalline, la composition chimique et le phénomène de la polarisation rotatoire. *Ann. phys. chim.* [3], XXIV, 442; XXVIII, 56; XXXI, 67.

Péligot. — Sur la composition des sels d'antimoine. *Ann. phys. chim.* [3], XX, 283.

Pelletier. — Cinquième mémoire sur le phosphore faisant suite aux combinaisons du phosphore avec les substances métalliques. *Ann. phys. chim.* [1], XIII, 121.

Perier et Le Brument. — Préparation de l'iodure d'antimoine. *Bull. de chim. appl.*, IV, 251. — *Bull. de thérapeutique*, LXII, 165.

Personne. — Décomposition de l'eau par le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, sous l'influence de l'acide azotique avec production d'ammoniaque. *Bull. Soc. chim.*, I, 163.

Persoz. — Observations sur les combinaisons du gaz ammoniac avec les chlorures métalliques. *Ann. de chim. et de phys.* [2], XLIV, 215.

Petersen. — Sur quelques nouveaux minerais d'antimoine de Wolfach (duché de Bade). *Ann. Pogg.*, CXXXVII, 377.

Pfaff. — Sur l'hydrogène antimonié et l'incertitude qui en résulte pour l'appareil de Marsch. *Ann. Pogg.*, XLII, 339 ; XL, 135.

Pfeifer. — Sur l'électrolyse des solutions de chlorure d'antimoine et sur l'antimoine explosif. *Berichte*, XIV, 2681.

Phipson. — Examen d'un oxyde d'antimoine naturel (stibiconise). *Bull. chim. pure*, III, 223. — *Comptes rendus*, LII, 752.

Pisani. — Sur la nadorite. *Comptes rendus*, LXXI, 319.

— Sur un sulfoantimoniure de plomb. *Berichte*, IX, 1611.

Pissis. — Expériences sur les incrustations des cheminées où l'on fond la mine d'antimoine. *Ann. de chim. et de phys.* [1], XLIX, 164.

Planitz. — Action de l'acide chlorhydrique sur les alliages de plomb et d'antimoine. *Berichte*, VII, 1664.

Plucker et Beer. — Mémoire sur les anesmagnétiques des cristaux et leur relation avec la forme cristalline et les axes optiques. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XLIX, 221. — *Ann. de Pogg.*, LXXXI, 115 ; LXXXII, 42.

Poggiale. — Sur quelques sels doubles formés par le trichlorure d'antimoine. *Comptes rendus*, XX, 150.

Preuss. — *Pharm, Centralblatt.* (1839), 311.

— *Ann. de Liebig*, XXXI, 197.

Provostaye. — Note sur la forme cristalline du tartrate d'antimoine. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XX, 302.

Rammelsberg. — Sur des propriétés chimiques et cristallographiques du sulfure d'arsenic naturel et de quelques sulfoarséniures. *Berichte*, VII, 152.

— Déterminations cristallographiques des oxalates. *Ann. Pogg.*, CV, 178 ; XCIII, 24.

— Sur les sulfoantimoniates et les sulfarséniates. *Ann. Pogg.*, LII, 193.

— *Ann. de Pogg.*, LIX, 27.

— Sur une combinaison d'arsenic et d'antimoine. *Ann. Pogg.*, LXII, 137.

Rath. — Déterminations cristallographiques. *Ann. Pogg.*, CX, 93.

Regnault. — Rapport sur plusieurs mémoires concernant l'emploi du procédé de Marsch dans les recherches de médecine légale. *Ann. de chim. et de phys.* [3], II, 159.

— Recherches relatives à l'action de la vapeur d'eau à une haute température sur les métaux et sur les sulfures métalliques. Essai d'une nouvelle classification des métaux d'après leur degré d'oxydabilité. *Ann. de chim. et de phys.* [2], LXII, 337.

— Recherches sur les chaleurs spécifiques. *Ann. phys. chim.* [3], IX, 322.

Reicharot. — Liquor stibii chlorati. *Berichte*, XIV, 2824. — *Archiv. de pharm.*, XVI, 347.

— *Arch. de pharm.* (2), XCI, 136.

Reinsch. — Notice sur un bioxyde de manganèse contenant de l'antimoine. *Berichte*, XIII, 1740. — *Journ. für prack. Chem.* N., F., XXII, 111.

— *Journ. für prack. Chem.*, XIII, 132 ; XXIV, 247.

Reynoso. — Note sur la préparation des acides métalliques. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXIII, 325.

Riban. — Sur le tétratérébentène. *Comptes rendus*, LXXIX, 389.

Richardson. — Sur la séparation industrielle du plomb et de l'antimoine. *Chem. News.*, oct. 1863, 164. — *Bull. de chim. appl.*, V, 476.

Riche. — Recherches sur les alliages métalliques. *Bull. de chim. pure*, IV, 323. — *Comptes rendus*, LV, 143.

Robriquet. — Observations sur la réaction de l'eau régale sur l'antimoine. *Ann. de chim. et de phys.* [2], IV, 165.

— Observations sur la nature du kermès. *Ann. phys. chim.* [1], LXXXI, 317.

Rose. — Sur la composition de l'hydrogène phosphoré et ses combinaisons avec d'autres corps. *Ann. de chim. et de phys.* [2], LI, 5. — *Ann. Pogg.*, XXIV, 109.

— *Journ. für prakt. Chem.*, LXVIII., 115, 376.

— Sur la précipitation de l'antimoine de ses dissolutions par l'acide hydrosulfurique. *Ann. de chim. et de phys.* [2], LIII, 334. — *Ann. de Pogg.*, XXVIII, 481.

— Sur le kermès minéral. *Ann. de chim. et de phys.*, XVII, 324 ; XXIX, 246, LXXV, 224. — *Ann. Poggend.*, XLVII, 323.

— Sur les combinaisons de l'antimoine avec le chlore et le soufre. *Ann. de chim. et de phys.* [2], XXIX, 241. — *Ann. de Pogg.*, XCVIII, 455.

— Sur les états isomériques de l'oxyde d'étain et sur les solutions chlorhydriques de cet oxyde et de quelques autres oxydes électro-négatifs. *Bull. chim. pure*, I, 319. — *Ann. de Pogg.*, CV, 564.

Rose. — Sur l'usage du cyanure de potassium en chimie analytique. *Ann. Pogg.*, XC, 193
— Sur les modifications isomériques du sulfure d'antimoine. *Ann. Pogg.*, LXXXIX, 122.
— Combinaison du sulfure et de l'oxyde d'antimoine. *Ann. de Pogg.*, LXXXIX, 316.
— Dosage de l'antimoine. *Ann. Pogg.*, LXXVII, 110; LXXIII, 582.
— Sur la forme cristalline des métaux rhomboédriques. *Ann. Pogg.*, LXXVII, 143.
— Séparation de l'arsenic et de l'antimoine. *Ann. Pogg.*, LXXVI, 553.
— Séparation de l'étain d'avec l'antimoine. *Ann. de Pogg.*, LXXI, 301.
— Sur l'oxyde d'antimoine. *Ann. Pogg.*, LIII, 161.
— Sur l'hydrogène arsénié. *Ann. Pogg.*, LI, 423.
— *Ann. Pogg.*, LV, 551.
— Action du chlore sur les sulfures métalliques. *Ann. Pogg.*, XLII, 517.
— Sur la composition de la polybasite. *Ann. Pogg.*, XXVIII, 156.
— Sur les combinaisons de l'ammoniaque avec les sels anhydres. *Ann. Pogg.*, XX, 147.
— Sur les combinaisons non oxydées de l'antimoine et de l'arsenic qui se trouvent dans la nature. *Ann. Pogg.*, XV, 451, 573.
— Sur les combinaisons du phosphore avec l'hydrogène et avec les métaux. *Ann. Pogg.*, IX, 23.
— Sur la décomposition des sulfures métalliques par l'hydrogène. *Ann. Pogg.*, IV, 109, 532.
— Sur les combinaisons de l'antimoine avec le chlore et le soufre. *Ann. Pogg.*, III, 441.
Ruhland. — *Journ. de Schweiger*, XV, 418.
Ruolz. — *Pharm. Centrablatt* (1844), 313.
Sabanejeff. — Action de l'eau sur le chlorure d'antimoine. *Berichte*, IV, 408. — *Zeitschrift für anal. Chem*, VII, 204. — *Bull. Soc. chim.*, XV, 79.
Sandberger. — Sur un minerai d'antimoine contenant du nickel. *Ann. Pogg.*, CIII, 526.
Schaefeler. — Sur le sulfure d'antimoine. *Berichte*, III, 314.
Schaffer. — *Ann. de Liebig*, CLII, 314.
Schlippe. — Sur les sulfoantimoniates. *Journ. de Schweiger*, XXXIII, 320.
Schnabel. — Etudes minéralogiques (stiblite). — *Ann. Pogg.*, CV, 144.
Scharples. *Zeitschrift für anal. Chem.* (2), X, 343.
Schiel. — *Ann. de Liebig*, CIV, 223.
Schiff. — Sur un acide antimonique sulfuré. *Ann. de Liebig*, CXIV, 202. — *Bull. chim. pure*, II, 249.
— Sur les combinaisons du protoxyde d'étain avec l'acide stannique et l'acide antimonique. *Bull. chim. pure.*, IV, 214. — *Ann. de Liebig*, CXX, 47.
Schneider. — Sur l'équivalent de l'antimoine. *Journ. für prakt. Chem.*, N. F., XXII, 131. — *Ann. de ch. et de phys.* [3], XLVIII, 115. — *Ann. de Pogg.*, XCVII, 483; XCVIII, 293.
— Sur quelques combinaisons antimoniales (sulfochlorures). *Bull. chim. pure*, II, 83. — *Ann. de Pogg.*, CVIII, 407.
— Sur l'iodure d'antimoine et son isomorphisme avec l'iodure de bismuth et sur quelques sels doubles de l'iodure d'antimoine. *Bull. chim. pure*, II, 282. — *Ann. de Pogg.*, CIX, 609; XCIX, 470.
— Sur les iodosulfures de bismuth et d'antimoine. *Bull. chim. pure*, II, 322 — *Ann. Pogg.*, CX, 147. — *Journ. fur prakt. Chem.*, LXXIX, 422.
— Dosage volumétrique de l'antimoine. *Bull. chim. pure*, III, 140. — *Ann. de Pogg.*, CX, 634.
Schoenbein. — Sur un moyen de distinguer les taches d'antimoine de celles de l'arsenic par l'ozone. *Ann. Pogg.*, LXXV, 361.
Schulze. — Sur un nouveau réactif des alcaloïdes. *Bull. de chim. pure*, I, 314. — *Ann. de Liebig*, CIX, 177.
Schultz Sellac. — Sur la basicité de l'oxyde d'urane des acides molybdique et borique. *Berichte*, IV, 12. — *Bull. Soc. chim.*, XVI, 45.
— Combinaisons de l'acide sulfurique anhydre. *Berichte*, IV, 109.
Seebeck. — Sur le magnétisme qu'on peut communiquer aux métaux. *Ann. Pogg.*, VII, 203; VI, 1, 253.
Selmi. — Recherches toxicologiques. *Berichte*, VII, 1641.
Sénarmont. — Expériences sur la formation des minéraux par voie humide dans les gites métallifères concrétionnés. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXII, 129.
— Note sur l'antimoine oxydé naturel de forme octaédrique. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXI, 504.
Sérullas. — Bromure d'arsenic et de bismuth et sur le bromure d'antimoine. *Ann. de chim. et de phys.* [2], XXXVIII, 318.
— *Ann. de phys. et chim.*, XVIII, 217.
— *Ann. de Pogg.*, XIV, 112.
— *Journ. de pharm.*, XIV, 19.

Siè (Dal). — Sur les cendres du caoutchouc rouge. *Berichte*, VI, 757.

Sieberg. — Préparation du rouge d'aniline. *Bull. Soc. chim.*, II, 316. — *Dingler Polyt. Journ.*, CLXXI, 366.

Simon. — Etude comparée des réactions des hydrogènes antimonié et arsénié. *Ann. Pogg.*, XLII, 563.

— Action de quelques liquides organiques sur les réactions de poisons métalliques. *Ann. Pogg.*, XL, 305.

Smith. — Action du chlorure d'antimoine sur la napthaline. *Berichte*, XII, 675.

Smith (Watson). — Sur les colorations caractéristiques produites par l'action des chlorures d'antimoine ou de bismuth sur les carbures aromatiques. *Berichte*, XII, 720, 852, 1420.

— Action de chloruros métalliques volatils sur certains carbures à haute température. *Berichte*, X, 1602.

Soubeiran. — *Journ. de pharm.*, XXVII, 294 ; X, 528.

Spring. — Formation des sulfures par la pression. *Bull. Soc. chim.*, XL, 641.

Stenhouse. — Recherches sur la quinidine et sur quelques tartrates doubles de bases organiques. *Bull. Soc. chim.*, I, 384. — *Ann. Liebig*, CXXIX, 15.

Streng. — Dosage volumétrique de l'antimoine. *Ann. Pogg.*, CXIV, 499.

— Séparation de l'antimoine d'avec le plomb. *Bull. chim. appl.*, I, 315. — *Dingler Polyt. Journ.*, CLI, 389.

Strohl. — *Pharm. Centralblatt* (1849), 713.

Stromeyer. — Analyse d'un nouveau minéral contenant de l'antimoine. *Ann. Pogg.*, XXXI, 134.

Svenssen. — Description des sels d'antimoine (oxalates). *Berichte*, III, 314.

Tamm. — Sur l'essai quantitatif du bismuth, son extraction et sa séparation du cuivre, l'arsenic, l'antimoine, le plomb. *Bull. Soc. chim.*, XVIII, 134. — *Chemical News*, XXV, 85.

— Sur le dosage de l'antimoine. *Bull. Soc. chim.*, XVII, 38. — *Chemical News*, XXIV, 207.

Terreil. — Sur la préparation du kermès. *Berichte*, VII, 119. — *Bull. Soc. chim.*, XXI, 215.

— Des oxydes d'antimoine cristallisés et des antimonites. *Ann. de chim. et de phys.* [4], VII, 350. — *Bull. Soc. chim.*, IV, 84.

Thalén. — Mémoire sur les déterminations des longueurs d'onde des raies métalliques. *Ann. de chim. et de phys.* [4], XVIII, 202.

Thénard. — Observations sur la combinaison de l'antimoine avec l'étain. *Ann. de chim. et de phys.* [1], LV, 276.

— Rapport sur le mémoire du citoyen Thénard concernant les différents états de l'oxyde d'antimoine et ses combinaisons avec l'hydrogène sulfuré, p. Guyton. *Ann. de chim. et de phys.* [1], XXXII, 257.

Thomsen. — Chaleur de formation des chlorures et oxydes d'antimoine et de bismuth. *Berichte*, XVI, 39.

Thomson. — Sur la composition du sulfure d'antimoine. *Ann. phys. et chim.* [1], XXIII, 176.

— Sur l'hydrogène antimonié. *Journ. für prack. Chem.*, XI, 369.

— *Philosop. Magaz. Journ.*, X, 353.

— *Journ. de Schweiger*, XVII, 396.

Tookey. — *Journ. für prack. Chem.*, LXXXVIII, 435.

Trommsdorff. — Extrait d'une lettre. *Ann. de chim. et de phys.* [1], XXXIV, 130.

Uelsmann. — *Ann. de Liebig*, CXVI, 124.

Unger. — *Arch. de pharm.* (2), CXIV, 147; VII, 193.

Van Hons. — Préparation de l'oxyde d'antimoine et de mercure noir (éthiops antimonial) par la voie humide. *Ann. de chim. et de phys.* [1], XXX, 205.

Vauquelin. — D'une nouvelle variété de mine d'antimoine. *Ann. de chim. et de phys.* [1], LXXXIII, 229.

— Notice sur une mine d'antimoine du district de Montluçon dans laquelle il n'y a ni arsenic ni fer. *Ann. de chim. et de phys.* [2], XVIII, 217.

— Sur le verre d'antimoine. *Ann. de chim. et de phys.* [1], XXXIV, 136.

Vogel. — *Journ. de pharm.*, VIII, 148.

Vestrumb. — Analyse de la substance appelée *calx antimonii cum sulfure*. *Ann. de chim. et de phys.* [1], X, 208.

— Nouvelles expériences sur la combustion de différents corps dans l'acide muriatique. *Ann. de chim. et de phys.* [1], VI, 240.

— *Journ. für prack. Chem.*, XIII, 57.

— *Journ. de Schweiger*, XXI, 70.

Weber. — Combinaison de l'oxychlorure de sélénium avec quelques chlorures métalliques. *Bull. Soc. chim.*, IV, 47. — *Journ. für prack. Chem.*, XCV, 145.

— Sur plusieurs combinaisons du pentachlorure d'antimoine. *Ann. de Pogg.*, CXXV, 78 CXXIII, 347.
WEIGAND. — *Centralblalt* (1840), 175.
WELKOOV. — Chlorure de palladium et de glucinium. *Berichle*, VII, 803.
WEPPEN. — Formation de kermès. *Berichte.*, VIII, 523. — *Bull. Soc. chim.*, XXIII, 365.
WERNER. — *Journ. für prack. chem.*, XII, p. 53.
WIEDERHOLD. — Recherches sur la production de l'hydrure d'antimoine solide. *Ann. Pogg.*, CXXII, 487.
WILL. — *Ann. de Liebig*, LXI, 192.
WILLIAMS. — Sur les oxychlorures d'antimoine. *Bull. Soc. chim.*, XVII, 34. — *Chemical News*, XXIV, 224.
— Quelques combinaisons du pentachlorure d'antimoine avec les alcools et les éthers. *Berichle*, IX, 1135. — *Bull. Soc. chim.*, XXVII, 177.
WITTSTEIN. — *Ann. de Liebig*, LX, 216.
— *Zeilschrift anal. Chem.* (1870), 262.
WÖHLER. — Sur le dimorphisme de l'acide arsénieux. *Ann. Pogg.*, XXVI, 177.
— Sur la préparation de l'antimoine exempt d'arsenic. *Ann. Pogg.*, XXVII, 628.
— *Ann. de Liebig*, V, 20.
ZENGER. — Détermination microscopique des formes cristallines de quelques métaux. *Bull chim. pure*, V, 196.
ZEYER. — Sur la composition des précipités produits par les acides minéraux dans les dissolutions d'émétique. *Bull. chim. appl.*, IV, 359.
ZINKEN. — Sur un minerai de nickel et d'antimoine. *Ann. Pogg.*, XIII, 165.

TABLE DES MATIÈRES

URANIUM

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DE L'URANIUM

COMBINAISONS OXYDÉES DE L'URANIUM

SOUS-OXYDES D'URANIUM

PROTOXYDE D'URANIUM

SELS DE PROTOXYDE D'URANIUM

SESQUIOXYDE D'URANIUM

COMBINAISONS DU SESQUIOXYDE D'URANIUM AVEC LES ACIDES

SELS D'URANYLE

COMBINAISONS DU SESQUIOXYDE D'URANIUM AVEC LES BASES

OXYDES INTERMÉDIAIRES D'URANIUM

PEROXYDES D'URANIUM

COMBINAISONS SULFURÉES DE L'URANIUM

SULFURE D'URANYLE

COMBINAISONS DU SULFURE D'URANYLE

COMBINAISONS CHLORÉES DE L'URANIUM

PROTOCHLORURE D'URANIUM

CHLORURE D'URANYLE ET SES COMPOSÉS

PERCHLORURE D'URANIUM ET SES COMPOSÉS

COMBINAISONS BROMÉES DE L'URANIUM

PROTOBROMURE D'URANIUM

BROMURE D'URANYLE

COMBINAISONS IODÉES DE L'URANIUM

COMBINAISONS CYANURÉES DE L'URANIUM

COMBINAISONS FLUORÉES DE L'URANIUM

PROTOFLUORURE D'URANIUM ET SES COMPOSÉS

SESQUIFLUORURE D'URANIUM ET SES COMPOSÉS

FLUORURE D'URANYLE ET SES COMPOSÉS

ÉQUIVALENT DE L'URANIUM

MÉTALLURGIE DE L'URANIUM

TRAITEMENT DES MINERAIS URANIFÈRES

CARACTÈRES ANALYTIQUES DES COMPOSÉS DE L'URANIUM

RÉACTIONS PAR VOIE HUMIDE

RÉACTIONS PAR VOIE SÈCHE

DOSAGE ET SÉPARATION DE L'URANIUM

EFFETS LUMINEUX RÉSULTANT DE L'ACTION DE LA LUMIÈRE SUR LES SELS D'URANIUM

ÉTAIN

COMBINAISONS DE L'ÉTAIN AVEC LES MÉTAUX.

COMBINAISONS OXYDÉES DE L'ÉTAIN.

COMBINAISONS SULFURÉES DE L'ÉTAIN.

COMBINAISONS SÉLÉNIÉES DE L'ÉTAIN.

COMBINAISONS TELLURÉES DE L'ÉTAIN.

COMBINAISONS PHOSPHORÉES DE L'ÉTAIN.

COMBINAISONS ARSÉNIÉES DE L'ÉTAIN.

COMBINAISONS SILICIÉES DE L'ÉTAIN.

COMBINAISONS CHLORÉES DE L'ÉTAIN.

COMBINAISONS BROMÉES DE L'ÉTAIN.

COMBINAISONS IODÉES DE L'ÉTAIN.

COMBINAISONS CYANURÉES DE L'ÉTAIN.

COMBINAISONS FLUORÉES DE L'ÉTAIN.

COMBINAISONS ORGANIQUES DE L'ÉTAIN

COMBINAISONS DE LA FORME $Sn(C^{2n}H^{2n+1})$.

COMBINAISONS DE LA FORME $Sn^2(C^{2n}H^{2n+1})^3$.

COMBINAISONS DE LA FORME $Sn(C^{2n}H^{2n+1})^2$.

COMBINAISONS ANILIQUES DE L'ÉTAIN.

MÉTALLURGIE DE L'ÉTAIN.

CARACTÈRES ANALYTIQUES DES COMBINAISONS DE L'ÉTAIN.

DOSAGE DE L'ÉTAIN.

ANTIMOINE

MINÉRAUX.

ANTIMOINE MÉTALLIQUE.

ALLIAGES D'ANTIMOINE.

HYDRURES D'ANTIMOINE.

OXYDES D'ANTIMOINE.

COMBINAISONS DE L'OXYDE D'ANTIMOINE.

ACIDE ANTIMONIQUE.

MÉTAANTIMONIATES.

ANTIMONIATES.

FLUORURES D'ANTIMOINE.

CHLORURES D'ANTIMOINE.

BROMURES D'ANTIMOINE.

IODURES D'ANTIMOINE.

SULFURES D'ANTIMOINE.

SULFOANTIMONIATES.

SÉLÉNIURES D'ANTIMOINE.

ANALYSE DES SELS D'ANTIMOINE.



FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES

Bourloton. — Imprimeries réunies, A, rue Mignon, 2, Paris.